This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

SCIENCE LIBRARY
QE
615
.L72

R. E. LIESEGANG

GEOLOGISCHE DIFFUSIONEN

Digitized by Google

Digitized by Google

GEOLOGISCHE DIFFUSIONEN

VON

RAPHAEL EDUARD LIESEGANG

MIT 44 ABBILDUNGEN

DRESDEN UND LEIPZIG
VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF
1913

Digitized by Google

COPYRIGHT 1913
BY THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

ROSSBERG'SCHE BUCHDRUCKEREI, LEIPZIG

Digitized by Google

Vorwort.

Als auf der letzten Naturforscherversammlung in Münster im Anschluß an einen kurzen Bericht wiederholt der Wunsch ausgesprochen wurde, daß ich die Bedeutung der Diffusionen für die Geologie, Petrologie und Mineralogie einmal zusammenfassend darstellen möchte, glaubte ich ein hinreichendes Interesse für ein solches Thema zu erkennen. Ich erfülle mit der Wiedergabe der so zerstreuten Literatur über diesen Gegenstand und der Einfügung eigener Beobachtungen und Theorien ein Versprechen, welches ich schon vor Jahren dem inzwischen verstorbenen F. Cornu geben mußte.

Wollte ich aller derer hier einzeln gedenken, die Wege in diesem Neuland zu bahnen begonnen haben, und auf welche ich mich stützen konnte, so müßte ich einen guten Teil des Namenverzeichnisses abdrucken lassen. Ich beschränke mich auf die Nennung jener, denen ich für Überlassung lehrreichen Untersuchungsmaterials dankbar bin. Es sind dies die Herren: A. Bergeat, R. Brauns, W. Deecke, K. Endell, W. Frentzel, W. Gebhardt, E. Geinitz, G. Klemm, H. v. Königslöw, R. Lang, H. Leitmeier, L. Milch, O. Mügge, F. Rinne, O. Trüstedt, Th. Wegner, und besonders auch die Herren vom Senkenbergischen Museum: F. Drevermann und W. Schauf.

O. Trüstedt und die Geologische Landesanstalt in Helsingfors unterstützten die Publikation durch die liebenswürdige Überlassung einer Anzahl wertvoller Klischees. Ebenso E. Hatschek in London und andere.

Wenn ich die wichtigen Anschauungen der letztgenannten über die Bedeutung der Diffusionen für die Genese von Erzlagerstätten ausführlich wiedergab, und wenn ich dieselben in den Kapiteln über die

261196

Digitized by Google

sekundären Teufenunterschiede, die Lateralsekretionen, die Bildung von Goldlagerstätten und Erzschläuchen auszubauen versuchte, so glaube ich, daß dadurch auch der Bergmann in dem Buche allerlei Anregendes für die Praxis finden wird.

Gegenwärtig steht dieser Teil der Geodynamik, nach welchem es nicht nötig ist, überall dort nach offenen Bahnen zu suchen, wo man die Wirkungen und Nachwirkungen eines Stofftransports beobachtet, noch ebenso in seinen Anfängen, wie die geologische Kolloidchemie. Es ist also hier noch sehr viel weitere wissenschaftliche Arbeit notwendig. Sie wird nicht weniger fruchtbar sein, wie die sonstigen Anwendungen der Kolloidlehre.

Zu ihrer Weiterführung möge das Buch anregen.

Frankfurt, November 1912.

R. E. Liesegang.

Digitized by Google

Kapitelverzeichnis.

		Seite
I.	Einleitung	1
II.	Die diffusionsfähigen Stoffe	2
III.	Die geologischen Medien, in welchen Diffusionen möglich sind	7
IV.	Ansammlung und Zerstreuung von Materie durch Diffusion	20
V.	Unbehinderte und behinderte Diffusionen	23
VI.	Das Rundungsbestreben bei Diffusionen und seine Bedeutung für einige Konkretionsbildungen	34
VII.	Sekundäre Teufenunterschiede der Erzlagerstätten	45
VIII.	Endogene und exogene Vorgänge	56
IX.	Zur Theorie der Lateralsekretionen	70
X.	Rhythmische Fällungen	81
XI.	Die Diffusionstheorie der Achate	92
XII.	Verwitterungsringe	106
XIII.	Die Entstehung von Goldlagerstätten	116
XIV.	Zusammenhängende und konkretionäre Fällungen	122
XV.	Gebänderte Feuersteine	128
XVI.	Vom Eozoon	134
XVII.	Die Erzschläuche von Pitkäranta	145
XVIII.	Marlekor	155
XIX.	Ausblicke auf weitere Diffusionsprobleme in der Geologie	160

Digitized by Google

Digitized by Google

I.

Einleitung.

Immer wieder findet man in der geologischen Literatur ein Suchen nach Spalten: nach offenen Bahnen, in welchen gelöste Stoffe sich fließend fortbewegen oder mineralbildende Gase aufsteigen können. Man fragt viel häufiger, ob diese Öffnungen präexistierend waren, oder ob sie erst neu geschaffen wurden, als wie man die Frage nach Nichtexistenz oder Existenz derselben aufwirft.

Es ist ganz zweifellos, daß diese offenen Wege von außerordentlicher Bedeutung für die geologische Dynamik sind. Aber man vergaß hierüber sehr oft, daß daneben noch eine andere Art der Fortbewegung der hier in Betracht kommenden Materien möglich sei, nämlich durch Diffusion.

Was Diffusion sei, möge das folgende Experiment in Erinnerung bringen: Ein größeres Becherglas wird mit 1—2 l Wasser gefüllt, welches durch etwas Lackmustinktur und 2—5 ccm Salzsäure rot gefärbt worden ist. Wirft man 10—20 g Ätzkali oder Ätznatron in Stangenform hinein, so vergeht einige Zeit, bis sich dies gelöst hat. Nach einer Viertelstunde ist der untere Teil der Flüssigkeit, etwa 1 cm hoch tiefblau gefärbt. Darüber steht die unveränderte rote Flüssigkeit. Die Grenze zwischen Blau und Rot ist haarscharf. Markiert man diese Grenze, so findet man nach einem Tag, daß sie sich etwa 4 cm nach oben verschoben hat. In den folgenden Tagen rückt sie mit 2 cm Geschwindigkeit immer weiter nach oben. Das Alkali diffundiert der Schwerkraft entgegen aufwärts.

Im Verhältnis zu dem, was das Fließen leistet, ist die Geschwindigkeit also tatsächlich eine äußerst minimale. 2 cm pro Tag geben aber in kaum anderthalb Jahrhunderten einen Kilometer. Für geologische Begriffe ist diese Zeit kurz. Allerdings wurden hier ganz besonders günstige Verhältnisse gewählt. In sehr vielen geologischen Fällen muß man die Geschwindigkeit des Fortschritts noch um ein ganz Ungeheures niedriger ansetzen.

Die Vorgänge sind im Prinzip die gleichen, wenn man als Medium nicht eine leichtbewegliche Flüssigkeit, sondern z. B. eine Kieselsäuregallerte nimmt. Eine Fortbewegung durch Strömung ist darin natürlich

Digitized by Google

vollkommen ausgeschlossen. Auch in angefeuchtetem Sand oder Ton breiten sich die diffundierenden Stoffe in der gleichen Weise aus. Kommen sie von oben, so kann natürlich je nach der Porösität des Mediums ein mehr oder weniger starkes Sickern sich dazu gesellen. Die Aufwärtsbewegung erfolgt aber ausschließlich durch Diffusion. Denn mit aufsteigenden Quellen, die bisher fast überall zur Deutung einer derartigen Stoffwanderung herangezogen wurden, kann man natürlich hier nicht rechnen.

Jedenfalls ist es einmal angebracht, nachzuforschen, was die Diffusion allein zu leisten vermöge, also einmal mit Absicht von der tatsächlich so überaus häufig vorhandenen Fortbewegung durch Fließen und ähnlichem abzusehen.

Dieser Versuch soll hier gemacht werden.

II.
Die diffusionsfähigen Stoffe.

Ehe auf einige Diffusionserscheinungen, welche für die Geologie bedeutsam sein können, eingegangen werden kann, ist eine kleine theoretische Erläuterung notwendig, welche Stoffe — oder besser gesagt — in welcher Form die Stoffe zur Diffusion fähig seien.

Aus den neueren Forschungen der Kolloidchemie geht hervor, daß man ganz allmähliche Übergänge schaffen kann von der grob verteilten, direkt sichtbaren Form einerseits bis zum feinst Verteilten andererseits. Das durch Reduktion von Silbernitrat (besonders in Gegenwart von warmer Gelatinelösung als Schutzkolloid) mittelst Hydrochinon entstehende metallische Silber ist z. B. zuerst so äußerst feinkörnig, daß die Flüssigkeit fast wasserklar erscheint. Dann wird sie gelb, rot, braun, oliv, grün und schließlich absolut undurchscheinend schwarz. Nebenbei sei bemerkt, daß sich alle diese Zustände auch dauernd dadurch konservieren lassen, daß man Teile dieser „reifenden" Masse durch rasche Abkühlung gelatinieren läßt.[1]) — Alle diese Teile enthalten dann im gleichen Raum genau gleich viel metallisches Silber. Nur ist dieses in dem farblosen, durchsichtigen Präparat in fast molekularer Verteilung, während bei den dunkleren immer mehr Moleküle

---

[1]) R. E. Liesegang, Naszierendes Silber. Photogr. Archiv **1893**. — Die Geburt des Silbers. Camera Obscura **1900**.

Digitized by Google

zu größeren Molekülkomplexen zusammengelagert sind. Es ist ausschließlich eine Angelegenheit der Konvention, d. h. durchaus nicht in der Sache selbst begründet, was man hiervon als kolloide Lösung, was als Suspension bezeichnet. Auch Wolfgang Ostwald,[1]) dem wir eine wertvolle Klassifikation auf diesem Gebiet verdanken, war sich vollkommen klar hierüber, als er bei der Besprechung der Verteilung eines festen Stoffes (Dispersoid) in einer Flüssigkeit (Dispersionsmittel) Suspensionen und Suspensoide (letztere bezeichnet man vulgär als Kolloide) unterschied.

Diese Einteilung setzte Ostwald weiter nach unten fort und gelangte so zu den feinsten Verteilungen, mit welchen der Chemiker der alten Schule rechnete: zu den Molekülen und Ionen. Aber zwischen den kolloiden und diesen letzteren, nämlich den molekulardispersen und iondispersen Zuständen ist nun doch ein wirklicher Sprung vorhanden in bezug auf jene Phänomene, von welchen hier die Rede sein soll: Jene kolloiden Teilchen, welche aus mehreren Molekülen zusammengesetzt sind, diffundieren nicht. Die in echter Lösung befindlichen, also in Moleküle oder Ionen gespaltenen Stoffe besitzen dagegen — wenigstens im theoretischen Sinne — Diffusionsfähigkeit.

Wie schon erwähnt, verteilen sich die Moleküle und Ionen des Kristalls eines wasserlöslichen Salzes, welche man auf irgend eine Gallerte setzt, allmählich ganz gleichmäßig in dieser. (Vorausgesetzt ist allerdings hierbei, daß keine chemische Umsetzung zwischen dem Salz und dem Gallertbildner erfolge.) Die Moleküle des Salzes entfernen sich in dem verfügbaren Raum also möglichst weit voneinander. Man ist geneigt, zu sagen: Diese Teilchen stoßen sich gegenseitig ab. Nur ist es fraglich, ob der Begriff des Stoßens, welcher den Physikern aus der kinetischen Gastheorie so geläufig wurde, hier unbedenklich angewandt werden darf. Denn die eigentliche Ursache der gegenseitigen Flucht ist noch nicht geklärt. Und es ist auch hier nicht der Ort, Spekulationen darüber anzustellen, ob vielleicht die elektrische Energie ihrer Elektronen oder etwas anderes hierbei das Treibende sei. Nur dies eine ist als sehr wesentlich zu beachten: daß sich diese Teilchen aus eigener Kraft fortbewegen, im Gegensatz zum Getriebenwerden durch ein Äußeres, was eine ähnliche Fortbewegung auch bei größeren Molekülkomplexen bedingen kann. Hier handelt es sich also um ein Aktives, während die Kolloide sich in dieser Beziehung passiv verhalten.

---

[1]) Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie. 2. Aufl. I. (Dresden 1911).

Digitized by Google

So diffundiert das Silber einer kolloiden Silberlösung selbst dann nicht, wenn die Kleinheit seiner einzelnen Partikel so groß ist, daß sie kaum eine Absorption des Lichtes veranlassen, also z. B. in der ersten Form des früher beschriebenen Experiments. Dagegen diffundiert Silbernitrat. In letzterem haben wir ja auch, wie man im Anschluß an die Ostwaldsche Klassifikation sagen darf, die einzelnen Atome des Silbers getrennt. Sie besitzen also jene Tendenz, einander zu fliehen.

Und doch kann man auch eine kolloide Silberlösung in eine Gallerte eindringen lassen. Oder sie kann durch eine Gallerte durchtreten, wenn letztere eine dünne Lage, eine Membran bildet. Das ist bei dem bekannten Verfahren der Ultrafiltration der Fall. H. Bechhold[1]) hat glücklicherweise diesen Prozeß gleich als Filtration und nicht etwa als Kolloiddiffusion gekennzeichnet und damit dargetan, daß es sich um etwas prinzipiell anderes als bei der Diffusion handele. Denn damit ein Eindringen oder Hindurchdringen der kolloiden Teilchen stattfinde, ist es notwendig, daß sie von außen dazu angetrieben werden. Das leistet der ziemlich hohe Druck, welcher bei der Ultrafiltration angewendet wird. Ohne diesen würde sich das kolloide Silber auch in beliebig langer Zeit nicht in die Gallerte hineinbewegen können. — Überhaupt ist bei jeder Filtration die Mitwirkung einer äußeren Energie nötig. Dort, wo man mit verhältnismäßig gröberen Poren zu tun hat, z. B. bei den gewöhnlichen Filtrierpapieren, genügt der Druck, welcher durch die Gravitation veranlaßt wird. Dieser ist es auch, welcher das so häufig zu beobachtende Durchtreten einer kolloiden Kieselsäurelösung durch die Poren eines Filters ermöglicht. Mit Diffusion hat diese Erscheinung gar nichts zu tun. Denn es fehlt die aktive Mitwirkung der Kieselsäureteilchen.

Hier könnte vielleicht entgegengehalten werden, daß die Kolloide die sog. Brownsche Bewegung besitzen oder sich bei der Elektrolyse von Flüssigkeiten in der Richtung des positiven Stromes oder entgegengesetzt bewegen. Aber erstere pflegt man auf den Stoß freier Moleküle, also ebenfalls auf ein Äußeres zurückzuführen. Und für die Kataphorese nimmt man an, daß die Kolloide von adsorbierten Ionen umhüllt sind und daß letztere sie bei ihrer Vorwärtsbewegung mitschleppen. Selbst eine Art Ultrafiltration könnte mit diesem Mittel gelingen. Die Ionen sind hier ein Vorspann, wie das Pferd vor dem Wagen. Nur dann, wenn man die letztere Kombination von einem anderen Gesichtspunkt aus als eine Einheit betrachtet, d. h. von einem Gefährt spricht,

[1]) H. Bechhold, Die Kolloide in Biologie und Medizin (Dresden 1912).

Digitized by Google

würde man von einer eigenen Fortbewegungsfähigkeit sprechen können; bei der Betrachtung aus der Perspektive der reinen Kolloide dagegen nicht. — Daß alle möglichen anderen Energiearten bei solchen Vorgängen das Treibende sein können, ersieht man z. B. auch aus den Folgerungen, welche Sv. Arrhenius aus dem Vorhandensein eines Lichtdrucks für die Kosmodynamik gezogen hat.

Aber nun gibt es andererseits auch eine Anzahl von Lösungen, in welchen die Partikel des Gelösten zwar in molekularer Verteilung oder selbst in ionisierter Form vorhanden sind, und welche dennoch gar nicht oder fast gar nicht von selbst (d. h. ohne äußeren Antrieb) in Gallerten einzudringen vermögen. Viele Eiweißkörper gehören z. B. hierher. Ihr geringes oder fehlendes Diffusionsvermögen ist dadurch bedingt, daß ihr einfaches Molekül schon sehr groß, aus sehr vielen Atomen zusammengesetzt ist Es erreicht damit allein schon jene Dimensionen, welche man bei einfacheren Verbindungen nur dann antrifft, wenn sie sich zu Molekülkomplexen zusammengelagert haben. Schon ihr optisches Verhalten weist darauf hin. Denn diese Lösungen erweisen sich im Tyndallschen Lichtkegel (Ultramikroskop) als inhomogen. Man rechnet sie deshalb auch zu den Kolloiden, obgleich hierdurch eine nicht geringe Unsicherheit in der Klassifikation erweckt wird. — Gewöhnlich macht man sich die Vorstellung, daß die Dimensionen ihrer Moleküle im Vergleich zu denjenigen der angenommenen Poren in den Gallerten allzu groß seien. Greift man zu den oben begonnenen Gleichnissen zurück, so kann man sagen: sie sind wie ein Automobil, das vor einem zu engen Tor steht. Zum Teil verstopfen sie sich auch selbst den Weg in der Gallerte. Aber auch im Wasser, bei dem man doch gewöhnlich nicht mit der Porentheorie rechnet, ist ihre Diffusionsgeschwindigkeit nur gering. Diese plumpen Moleküle verhalten sich dort wie ein Automobil, das zu sehr belastet ist.

Hiermit ist schon angedeutet, daß die Größe der Moleküle oder Ionen etwas mit ihrer Beweglichkeit zu tun haben muß. Und tatsächlich hat es sich herausgestellt, daß im allgemeinen sehr enge Beziehungen zwischen der Diffusionsgeschwindigkeit und der Größe dieser Teile vorhanden sind. Die kleinsten Teilchen, mit welchen der Chemiker rechnet, der nicht gleich bis zu den Elektronen heruntergehen will, nämlich die z. B. aus Säuren hydrolytisch abgespaltenen Wasserstoff-Ionen, wandern am raschesten. Wie durch diese Verschiedenheit der Wanderungsgeschwindigkeiten der einzelnen diffusiblen Substanzen eine Trennung von Gemischen erfolgen kann, soll erst bei Gelegenheit eines geologischen Beispiels dargestellt werden.

Digitized by Google

Hier sei nur noch auf eine andere Art von Fortbewegung aufmerksam gemacht, welche ebenfalls für die Geodynamik von großer Bedeutung sein kann: Oft findet man, daß Kolloide, aber sogar auch ganz grobe Teile nicht mehr an ihrem ursprünglichen Ort liegen, sondern sich in veränderter Form an einem anderen Platz abgelagert haben, ohne daß in dem betreffenden Medium eine Fortbewegung durch Fließen in Betracht käme. Auch jene anderen Transportmittel, welche bei der Besprechung der Ultrafiltration erwähnt wurden, können hierbei ausgeschlossen sein. So etwas zeigte sich z. B. bei einer Kollodiumschicht, welche ursprünglich Chlorsilber in sehr fein verteilter Form in sich eingeschlossen hatte: eine Chlorsilberkollodiumemulsion war in dünner Schicht auf Glas gegossen worden, war getrocknet und dann einige Monate an einem etwas feuchten Orte aufbewahrt worden. Ursprünglich war sie nur ganz schwach milchig gewesen. Jetzt war die Schicht sehr stark trübe. Außerdem zeigte es sich, daß das ganze Chlorsilber jetzt lose oben auf der Kollodiumhaut saß und abgewischt werden konnte. Das äußerst schwer lösliche Chlorsilber war also in der Zwischenzeit irgendwie aus dem festen Kollodium herausgewandert. Beim Suchen nach den Ursachen für diese scheinbare Kolloiddiffusion stellte es sich heraus, daß die Emulsion bei ihrer Bereitung nicht ganz vollständig von dem Überschuß an Chlorcalcium befreit worden war, und daß dieses schwache Lösemittel für Chlorsilber genügt hatte, um die ganze Menge desselben in Bewegung zu setzen. Selbstverständlich war es vollkommen ausgeschlossen, daß auf einmal alles Chlorsilber gelöst wurde. Denn es war wohl kaum für den tausendsten Teil desselben Lösemittel vorhanden. Vielmehr hatte sich zuerst nur eine sehr geringe Spur gelöst. Diese war nach außen diffundiert. Das Lösemittel hatte sich dann einer weiteren Menge zugewandt und hatte diese herausgeschafft. Und so fort, bis alles draußen war. Es handelte sich also um einen Fall der sehr wichtigen intermediären Lösung und intermediären Diffusion. Das Chlorcalcium hatte in ähnlicher Weise wie ein Katalysator nach und nach eine enorme Arbeit geleistet, zu der es mit einem Schlag auch nicht annähernd befähigt gewesen wäre.

Digitized by Google

III.

Die geologischen Medien, in welchen Diffusionen möglich sind.

Zu Diffusionsversuchen verwendet man meistens ein gallertartiges Milieu — besonders erstarrte Agar- oder Gelatinelösung oder eine gelatinierte kolloide Kieselsäurelösung. Das kann leicht die Vorstellung erwecken, daß die gallertartige Form für das Zustandekommen von Diffusionsvorgängen etwas Notwendiges sei. In Wirklichkeit ist das aber durchaus nicht der Fall. Die Verwendung der Gallerten ist vielmehr nur etwas Praktisches für die Versuche, weil man damit ein Fließen, ein Zubodensinken usw. ausschaltet. Die Diffusionsphänomene werden also nicht verwischt, wie es sonst so oft der Fall ist.

Diffusionen treten sowohl in Wasser und anderen Flüssigkeiten auf, wie auch bei der Berührung zweier Gase einerseits und andererseits unter besonderen Verhältnissen selbst bei der Berührung zweier fester Körper. In letzterem Fall wird man allerdings wohl immer mit einer intermediären Lösung rechnen müssen.

Wenn das verschiedenartige Milieu hier schon an einigen geologischen Beispielen illustriert werden soll, so kann dies deshalb teilweise nur oberflächlich geschehen, weil die Details in einer ganzen Reihe von Fällen für die einzelnen speziellen Kapitel aufgespart werden sollen.

Kohlensäuregas, welches in einen windstillen, lufterfüllten Raum eintritt, senkt sich wegen seiner Schwere darin zu Boden. Es kann dort tagelang eine sehr kohlensäurereiche Schicht nachweisbar sein. Fortgesetzt findet aber eine sehr langsame Diffusion nach oben statt. Nach langer Zeit hat sich die Kohlensäure gleichmäßig in der Luft verteilt. Es ist sehr zu beachten, daß jetzt keine freiwillige Entmischung, kein Zubodensenken der schwereren Kohlensäure mehr möglich ist.

Die Diffusion der atmosphärischen Gase ins Wasser wird unter natürlichen Verhältnissen in der Mehrzahl der Fälle meist unmerklich gemacht durch die viel wirksameren Strömungen. Die Ozeane, deren Beziehung zum Sauerstoff und zur Kohlensäure von solch enormer Bedeutung für die Atmosphäre ist, haben nicht nur ihre Bewegungen durch die Gezeiten, sondern auch jene, hauptsächlich durch Temperaturunterschiede bedingten Strömungen, welche O. Krümmel[1]) einmal mit einem System von Arterien und Venen im Schoße des Ozeans

[1]) O. Krümmel, Handbuch der Ozeanographie. II. (Stuttgart 1911).

Digitized by Google

verglichen hat. In großen Tiefen ist allerdings an vielen Stellen ziemliche Ruhe zu erwarten, und tatsächlich hat A. Chevalier[1]) nachgewiesen, daß die Meeresbewegung dort schließlich gleich Null wird. Hier kann also dann in ziemlich reiner Form eine Berechnung anwendbar sein, welche C. Hering[2]) bezüglich des Sauerstoffgehalts in der Tiefsee aufgestellt hat. Hering ging davon aus, daß eine Flüssigkeit um so mehr Gas in Lösung zu halten vermag, je höher der Druck ist, unter welchem die Flüssigkeit steht. Der Zustand der Kohlensäure in geschlossenen Flaschen mit moussierenden Flüssigkeiten ist das bekannteste Beispiel hierfür. Die oberste Schicht des Meerwassers ist wahrscheinlich mit Sauerstoff gesättigt, d. h. sie wird so viel davon enthalten, wie sie dem jeweiligen Luftdruck entsprechend enthalten kann. Die tieferen Wasserschichten werden aus den höheren Sauerstoff aufnehmen, und letztere ergänzen sich denselben nun aus der Atmosphäre. So wandert Sauerstoff, und zwar auf dem Diffusionswege, nach unten. Hering hält es deshalb für möglich, daß der Tiefseefauna nicht weniger, sondern sogar mehr Sauerstoff im Wasser zur Verfügung steht, als den Lebewesen der Oberfläche.

Zwar sprechen die Erfahrungen, welche man täglich an durchflußfreien Landseen machen kann, entschieden gegen diese allerletzte Folgerung. Denn wenn diese in der Tiefe ebenfalls mit Sauerstoff gesättigt wären, dann würden die organischen Stoffe dort nicht unoxydiert bleiben, dann würde es ferner nicht durch deren reduzierende Wirkung auf die Sulfate zur Bildung von Schwefelwasserstoff und Sulfiden kommen. Es kommt eben ganz auf die Verhältniszahlen an, wie rasch der Sauerstoff nachdiffundiert und wieviel von ihm unten verbraucht wird. Sinken in einen solchen Landsee oder in die stillen Tiefen des Ozeans ständig absterbende Lebewesen von oben infolge ihre Schwere herunter, so kommt es leicht zu einem Mißverhältnis zwischen Nachdiffusion und Verbrauch, also zu einer Sauerstoffverarmung dort unten. Aber ohne Diffusion würde überhaupt kein Sauerstoff hindringen. Und das ist hier der springende Punkt: Es ist wenigstens eine Tendenz vorhanden, das Wasser auch in der größten Tiefe mit Sauerstoff zu sättigen. Der Verbrauch unten macht die Diffusion zugleich zu einer dauernden.

In entgegengesetzter Richtung bewegt sich ein Diffusionsstrom der eben erwähnten Schwefelverbindungen. Zwar steigen auch Blasen von

---

[1]) A. Chevalier, Tiefe Meeresströmungen im nordatlantischen Ozean, Compt. rend. **142**, 116 (1906).

[2]) C. Hering, Science **1912**. — Prometheus **23**, 383 (1912).

Digitized by Google

Schwefelwasserstoff zuweilen aus der Tiefe auf, wenn das Wasser sich allzusehr damit übersättigt hatte. Aber ein großer Teil diffundiert nach oben. Auch hierfür ist der langsame Fortschritt bekannt.

An dieser Stelle stoßen wir zum erstenmal auf das Phänomen, daß zwei entgegengesetzt gerichtete Diffusionsströme sich treffen. Der Sauerstoff wird zur Oxydation des von unten kommenden verbraucht; die gelösten Schwefelverbindungen verschwinden, indem sie oxydiert werden. (Bei der organischen Materie konnte man noch nicht recht von einem solchen Gegeneinanderdiffundieren sprechen, weil ihre Hauptmasse sich kaum durch Diffusion fortbewegte.) Der Sauerstoff kann nun nicht weiter nach unten vordringen, wenn er nicht vorher alles gelöste Oxydable beseitigt hat, und die Schwefelverbindungen können nur dann weiter nach oben diffundieren, wenn sie in der betreffenden Zone in Überschuß über dem Sauerstoff sind. So muß sich im unbewegten Wasser eine ziemlich scharfe Grenze ausbilden, oberhalb welcher man freien Sauerstoff, unterhalb welcher man Schwefelverbindungen trifft. — Aber erst bei der Besprechung von weniger beweglichen Medien wird sich zeigen, wie außerordentlich scharf eine solche Grenzfläche wirklich werden kann.

In den Schiffahrtsberichten der Skandinavier fanden sich Erzählungen von einem Totwasser, die man früher für Erfindungen zu halten geneigt war. Das Schiff kam plötzlich auf offener See nicht weiter. Steuer und Ruder versagten. Dadurch, daß Fridjof Nansen selber auf der Fram solches erlebte, wurde es glaubhaft. Bjerknes und besonders W. Ekman[1]) studierten das Phänomen. Es handelt sich in der Hauptsache darum, daß hier eine dünne Lage von Süß- oder Brackwasser über dem Salzwasser liegt. Nansen hatte das Wasser der Oberfläche direkt trinkbar gefunden, während das Wasser der anderen Schicht, die in der Höhe des Maschinenraums begann, gewöhnliches Seewasser war. Einen außerordentlichen Einfluß auf die Temperatur hat eine ähnliche Salzverteilung in jenen Seen der Siebenbürger Salzmulde, welche für die Theorie der Entstehung der Salzlagerstätten von solcher Bedeutung sind. Den Salzgehalt ihrer Oberfläche stellte M. Rózsa[2]) einmal zu 7,5 % NaCl fest (Temperatur an einem Sommertag 22,5°). In 1 m Tiefe waren 11,5 % (Temp. 37,2°), in 2 m Tiefe

[1]) W. Ekman, On dead-water, The norwegian northpol exped. 5 (1893).

[2]) M. Rósza, Neuere Daten zur Kenntnis der warmen Salzseen (Berlin 1911). — Eine experimentelle Begründung hierfür hatte schon A. v. Kalecsinsky — in seiner Arbeit „Über die Akkumulation der Sonnenwärme in verschiedenen Flüssigkeiten" (Ann. d. Phys. [4.] **14**, 843. — 1904) gegeben.

Digitized by Google

24 % (Temp. 51,8°), bei 5 m 26 % (Temp. 33,8°) und bei 10 m 27 % NaCl (Temp. 25,2°). Das Salz tritt hier aus dem Boden in das Wasser ein. Der Zufluß von salzfreiem Wasser zu den oberflächlichen Partien erfolgt zu rasch, als daß die Diffusion ihn ausgleichen könnte. Die Temperaturunterschiede hängen mit der verschiedenen Absorption der Sonnenstrahlen in den Teilen von verschiedenem Salzgehalt zusammen. — Auch in anderen Dimensionen kommt so etwas vor: B. Helland-Hansen hat bei seinen Untersuchungen über die Strömungen in der Straße von Gibraltar festgestellt, daß das durch Verdunstung salzreicher und damit schwerer gewordene Mittelmeerwasser bei seinem Austritt in den Ozean etwa 1000 m tief herabsinkt und nun dort als salzreichere Zwischenschicht bis nach Schottland verfolgt werden kann. — Spielte die Diffusion trotz ihrer Langsamkeit nicht eine so ungeheure Rolle, so würden sich derartige Differenzierungen nicht allmählich ausgleichen, wie sie es in Wirklichkeit tun, sondern sie würden dauernd bestehen bleiben. Dadurch, daß durch den Regen immer neues Süßwasser über das Salzwasser des Meeres geschichtet wird, würde ein dem Totwasser analoger Zustand, aber in gigantischen Dimensionen, allenthalben vorhanden sein. Dies kennzeichnet wohl am eindringlichsten die große Bedeutung der Diffusion in der Dynamik der Ozeane.

Von ähnlicher Bedeutung, zugleich aber auch ebensooft durch ein Fließen oder ähnliches der flüchtigen Beobachtung fast entzogen, ist die Diffusion der atmosphärischen Gase, namentlich des Sauerstoffs in den Boden. Wie sie bei der Entstehung des eisernen Hutes und verwandter Gebilde mitwirkt, soll erst bei der Besprechung der Details ausgeführt werden, so interessant auch an dieser Stelle schon eine Betrachtung solcher Vorgänge aus der Perspektive der Sauerstoffdiffusion sein würden. Vielmehr sei vorläufig nur ein allgemeiner Teil des Problems angeschnitten, um daran einige Unterschiede der verschiedenen Fortbewegungsarten in diesem Milieu kennen zu lernen.

Ausgangspunkt der Betrachtung sei ein trockner, feinkörniger Boden. Die Hohlräume zwischen den einzelnen Körnern sind mit Luft gefüllt. Diese wird sich in den kommunizierenden offenen Bahnen leicht durch Strömung fortbewegen können. — Ein Regen möge den Boden anfeuchten. Das Wasser sickert in die Tiefe. Die Luft wird ausgetrieben, soweit sie nicht zur Sättigung des Wassers mit Sauerstoff und Kohlensäure verbraucht wird. Das Vordringen von Sauerstoff ist nun an das Wasser gebunden. Für die Art des Fortschritts des letzteren ist es von

Digitized by Google

Bedeutung, welche Weite die offenen Räume haben. Gehen sie unter eine gewisse Weite herunter, so handelt es sich nicht mehr um ein Fließen, sondern die Kapillarwirkungen überwiegen. Die anfänglich rasche Fortbewegung des Wassers verlangsamt sich bald sehr, kommt ev. zum Stillstand. Nun möge lokal Sauerstoff im Boden verbraucht werden. Das ist nach den Erfahrungen der Agrikulturchemiker der Fall, wenn er mit Pflanzen bewachsen ist. Denn deren unterirdische Teile führen ein anderes Leben als die grünen oberirdischen. Sie verbrauchen Sauerstoff. Neben der Zirkulation, welche die Pflanzen selbst (infolge der Ausdünstung ihrer oberirdischen Teile) im Wasser des Bodens bedingen, spielt nun hier die von der Wasserbewegung unabhängige Diffusion des Sauerstoffs eine große Rolle. Auch die Ergänzung desselben aus der Atmosphäre wird großenteils hierdurch veranlaßt.

In welch hohem Grade selbst eine lockere Sandschicht, wenn nur ihre Poren mit Wasser ausgefüllt sind, den Durchtritt von Gasblasen hindern kann, hat H. Potonié[1]) einmal an Hand eines Versuchs dargestellt, den er machte, um die Vorgänge bei der Bildung einer neuen Insel im brandenburgischen Ögelsee zu erklären. Er überschichtete in einer Flasche Sapropelkalk mit einer Sandschicht und diese mit Wasser. Als dem Sapropelkalk etwas Salzsäure zugeführt wurde, hob das sich entwickelnde Kohlensäuregas den Sanddeckel als zusammenhängende Masse hoch, vermochte ihn aber nicht zu durchbrechen. — Bei einem längeren Abwarten hätte Potonié trotzdem eine allmähliche Verminderung der angesammelten Gasmasse feststellen können. Die Kohlensäure würde sich intermediär im Wasser gelöst und so auf dem Diffusionswege den Sand passiert haben. — Läßt man ein Alkalicarbonat und eine Säure in einer Gelatinegallertschicht gegeneinander diffundieren, so findet man häufig, daß dort, wo die Diffusionsströme sich treffen, scheinbar gar keine Kohlensäure frei gemacht wird. Tatsächlich ist dies aber doch der Fall; nur hat hier die in einem bestimmten Zeitraum entstehende Kohlensäure Zeit, auf dem Diffusionswege die Gallerte zu verlassen. Deshalb kommt es nicht zur Blasenbildung. Entstehungsgeschwindigkeit und Diffusionsgeschwindigkeit müssen dazu in einem entsprechenden Verhältnis stehen.

Zur Verhinderung des eigentlichen Fließens des sauerstoffbeladenen Wassers auch im grobporigen Boden trägt ein Umstand erheblich bei, welcher in der Filterverstopfung in der Praxis der chemischen Labo-

[1]) H. Potonié, Die neu entstandene Ögelinsel im Ögelsee, Naturwiss. Wochenschr., N. F. **10**, 650 (1911).

Digitized by Google

ratorien sein Pendant hat. Bekanntlich laufen manche frisch bereitete Niederschläge, welche man von der darüberstehenden Flüssigkeit trennen will, zunächst teilweise durch das Papier des Filters. Nach einiger Zeit hört dies auf, weil die Filterporen sich mehr und mehr verstopfen. Das Niederfallen der Flüssigkeit geht dann nur noch in langsamem Abtropfen vor sich. Derartig verstopfen die Humussubstanzen und allerlei Kolloide häufig die Poren des Bodens. Auch die Wasserreinigungstechniker rechnen mit dieser Filterverstopfung, und ihre Resultate, nämlich die Behinderung des Durchtritts von Bakterien oder Kolloiden gibt ein Zeugnis dafür, daß wenigstens lokal, d. h. in jener Schicht, wo sich die Kolloide angehäuft haben, eine Fortbewegung nur durch Diffusion erfolgt.

Nebenbei sei bemerkt, daß dieses Prinzip der Filterporenverstopfung auch noch eine andere Bedeutung für die Geodynamik haben kann: eine fortschreitende Verkittung kann dadurch herbeigeführt werden. O. Wentzki[1]) machte einmal Filtrationsversuche mit einem natürlichen Sandstein, welcher in einem Kilogramm ca. 165 ccm Porenraum und 385 ccm Steinraum hatte. Als er frisch gefälltes Tonerdehydrat damit behandeln wollte, füllte dieses die Poren teilweise so vollkommen aus, daß der Stein für die praktische Filtration unbrauchbar wurde. In gleicher Weise würde sich wahrscheinlich mit kolloider Kieselsäurelösung die natürliche Verkittung verstärken lassen. — Etwas Ähnliches liegt einer Beobachtung von H. Reck[2]) zugrunde, welcher beobachtete, daß in Island die trüben Gletscherflüsse auch dort, wo sie über durchlässigen Sandboden oder über poröse Steine fließen, keine fließende Kommunikation mit dem Grundwasserspiegel besitzen. Hier werden die feinen Poren des Grundes durch Gletscherton auszementiert. So wird ein den Wasserdurchfluß verhindernder, nur Diffusionen gestattender Abschluß des Gletscherbetts erzeugt. — Etwas komplizierter, da mit chemischen Vorgängen kombiniert, ist der Mechanismus der Bildung der Ortsteine, auf welche deshalb hier noch nicht eingegangen werden kann.

Im Gegensatze zu den dichten, durch Filterverstopfung entstehenden Schichten, welche noch für Diffusionsströme durchlässig sind, wären jene auf andere Weise entstehenden Membrane zu erwähnen, welche einen mehr oder weniger vollkommenen Abschluß gewissen Stoffen

---

[1]) O. Wentzki, Über die Anwendung von Natursandsteinfiltern in der chemischen Praxis, Zeitschr. f. angew. Chem. 21, 146 (1908).

[2]) H. Reck, Zeitschr. f. Gletscherk. 5, 241 (1911).

Digitized by Google

gegenüber herbeiführen. Die Behinderung des Sauerstoffzutritts zum Wasser durch eine dünne Petroleumschicht, wodurch man ein Ersticken der in den Tümpeln lebenden Insektenlarven herbeiführt, ist das bekannteste Beispiel hierfür. — Daß eine geschlossene Eisdecke selbst bei einem Fluß wie der Elbe zu einer für die Trinkwasserversorgung sehr bemerkbaren Verminderung der Oxydationen der organischen Substanzen führen könne, geht aus einigen von O. Wendel[1]) ausgeführten Analysen hervor. Durch die Hinderung des Zudiffundierens von Sauerstoff ist jedenfalls die Eisbedeckung ein nicht unwichtiger geochemischer Faktor. Die gute Erhaltung der Mammuts, welche man im sibirischen Eis gefunden hat, hängt nicht allein damit zusammen, daß die Natur hier jenes Fleischkonservierungsverfahren anwandte, welches die Technik sich jetzt zunutze macht, sondern großenteils auch damit, daß sie mit der Ausnutzung des vorgenannten Effekts noch ein übriges tat: Sie umgab den Kadaver auch außen mit einer sauerstoffundurchlässigen Eishülle. — Findet man die Oxydationszone der in der Diluvialzeit vergletschert gewesenen nordischen Erzlagerstätten so wenig ausgebildet, so wird man außer der von R. Beck angenommenen Abhobelung der Oberfläche durch den Gletscher wohl auch daran denken dürfen, daß die Eisbedeckung damals den Sauerstoff fast gänzlich fernhielt.

Eine nicht vollkommene Verhinderung, aber doch außerordentliche Verlangsamung einer Diffusion kann man an der Umwandlung des Kalkhydrats des Mörtels in kohlensaurem Kalk durch die Kohlensäure der Luft studieren. Wiederholt war beobachtet worden, daß selbst in sehr altem Gemäuer der Umsatz noch nicht durch und durch erfolgt war. Eine vom Chemischen Laboratorium für Tonindustrie ausgeführte Analyse von Mörtel des alten Hieronimushauses in Konstanz ergab neben 36 % kohlensaurem Kalk noch fast 1 % Kalkhydrat. Im Anschluß hieran wurde die Theorie ausgesprochen, daß der Kalkbrei zunächst um die Sandteilchen herum in eine kristallinische Schale von Kalkspat umgewandelt wird. Hierdurch werde der Zutritt weiterer Kohlensäure außerordentlich erschwert, und zwar um so mehr, je dicker allmählich die Kristallkruste wird. Endlich soll der unter dem Kalkspat verbleibende unveränderte Rest an der Oberfläche der Quarzkörnchen ein Calciumhydrosilikat bilden, das dem Plombierit nahe verwandt ist.

---

[1]) O. Wendel, Untersuchungen des Elbwassers bei Magdeburg während der Eisperiode Januar—Februar 1912 (Magdeburg 1912).

Digitized by Google

Würden sich hierbei nicht viele zusammenhängende einzelne Kalkspatkristalle bilden, sondern ein einziger, welcher einen noch unveränderten Kern umschlösse, so würde wahrscheinlich die Kohlensäurediffusion hierhin vollkommen unterbunden sein. Die Erhaltung von vollkommenen Mammuts im sibirischen Eise deutet darauf hin, daß die oben erwähnte Behinderung des Sauerstoffzutritts durch eine Eisdecke eine vollkommene wird, wenn ein wirklich zusammenhängender Kristall den Abschluß bedingt. Ein einheitlicher Kristall schließt, wie es scheint, sein Inneres wirklich vor Diffusionen ab. In jenen Fällen, welche auf Ausnahmen hindeuten, handelt es sich wahrscheinlich um Kristallskelette. So z. B., wenn man gewisse Zeolithe nach dem Erhitzen, also nach Austreiben eines Teiles ihres Wassers, mit organischen Farbstoffen färben kann. Wie F. Rinne[1]) gezeigt hat, bewahren ja einige komplizierter zusammengesetzte Substanzen oft ihre Kristallform scheinbar vollkommen, wenn man auch einzelne der Bausteine herausgelöst hat. Dann sind aber Zwischenräume da, welche nach Wasserfüllung wenigstens Diffusionen zulassen können.

Außerordentlich auffallend, und der Ansicht widersprechend, daß in unveränderten einheitlichen Kristallen keine Diffusion möglich sei, schien zuerst der Befund von E. Warburg und E. Tegetmeyer, daß man elektrolytisch Natrium- oder Lithium durch einen Bergkristall hindurchschicken könne.[2]) Es stellte sich aber dann heraus, daß geringe Mengen Natrium- und Lithiumsilicat in diesem Quarz enthalten seien. Die Kieselsäuremoleküle liegen also in diesem Fall nicht überall so vollkommen dicht zusammen, daß eine Diffusion ganz ausgeschlossen wäre. In anderen Kristallen können die von ihnen gebundenen Pigmente eine analoge Ausnahme von der Regel bedingen.

So ist auch in den minimalen Räumen zwischen den einzelnen Kristallen von Kristallaggregaten oft noch eine Gelegenheit zu einer Diffusion. Von der Färbbarkeit der Achate soll hier nicht weiter gesprochen werden; denn die Zwischenräume zwischen den einzelnen Chalcedonkristallen sind allzu augenscheinlich. Aber besonders betont muß werden, daß man bei der Beurteilung der Geschlossenheit von Kristallaggregaten besonders vorsichtig sein muß, seitdem es sich gezeigt hat, daß ein scheinbar ganz dichter Marmor sich so vollkommen mit Ölen, selbst mit Kollodiumlösung imprägnieren läßt, daß sich

[1]) F. Rinne, Naturforschervers. Münster, 1912.

[2]) E. Warburg u. E. Tegetmeyer, Wied. Ann. d. Phys. 32, 442 (1887); 35, 463 (1888).

Digitized by Google

hierauf ein technisch brauchbares Verfahren zur Herstellung von sehr transparenten Platten begründen ließ. Diese von A. Pfaff in Oberlahnstein und anderen angewandte Technik beschränkt sich dabei gar nicht einmal auf die Diffusion, sondern sie wendet das Ultrafiltrationsprinzip an. Bei Berücksichtigung der eingepreßten Lösungen kann also die Porenweite gar nicht so unbedeutend sein. Wahrscheinlich hat man es mit Sprüngen zu tun, welche die Kristalle durchsetzen. Es handelt sich also hier nur um eine feinere Form des Geschehens, welches eintritt, wenn man einen inneren Abdruck eines Würfels von Kristallzucker dadurch herstellt, daß man ihn in Kollodiumlösung wirft und diese dann nach dem Abtropfen eintrocknen läßt.

Und doch, wird man sagen, sind trotz dieser angenommenen Undurchlässigkeit von einheitlichen Kristallen echte Pseudomorphosen möglich. — In Wirklichkeit handelt es sich dabei aber um folgendes: Zuerst wird die äußerste Molekülage des Kristalls der ursprünglichen Substanz A ersetzt durch eine Molekülage der Substanz B, welche die Pseudomorphose bildet. Die Lösung, welche B zu schaffen imstande ist, muß nun, um zur zweiten Molekülage von A zu gelangen, das abgelagerte B passieren. Es handelt sich also nur um eine Diffusion in B, nicht aber in A. Die Schwierigkeit, daß die gebildeten Lagen von B sich in Kristallform befinden, ist aber nur eine scheinbare. Es ist nämlich bisher eigentlich ganz vergessen worden, daran zu denken, daß B sich ja gar nicht in seiner wirklichen Kristallform befindet. Sein Gefüge braucht also durchaus nicht so geschlossen zu sein, wie man sich dies gewöhnlich von der Molekülanordnung in den wirklichen Kristallen vorstellt. Relativ ist die Dichtigkeit hierbei meist allerdings auch noch sehr bedeutend, die Diffusion sehr langsam, wie sich dies auch daran zeigt, daß es kaum gelingt, weitergehende Pseudomorphosen herzustellen, wenn man nicht mit außerordentlich langen Zeiträumen operiert. Verhältnismäßig rasch geht es noch bei jenen Umwandlungen, welche W. Meigen[1]) als chemische Reaktionen auf Aragonit und Kalkspat benutzt hat.

Daß hier übrigens noch Schwierigkeiten in der Beantwortung der Fragen bestehen, soll durchaus nicht geleugnet werden. So kommt es vor, daß B aus mehr Materie besteht als A. Die Pseudomorphose von Roteisen Fe_2O_3 nach Magnetit Fe_3O_4 ist ein Beispiel dafür. Es muß Sauerstoff von außen zugetreten, eindiffundiert sein. Man sollte des-

[1]) W. Meigen, Beitr. z. Kenntn. d. kohlens. Kalks, Ber. d. Naturf.-Ges. Freiburg i. B. 18, 70 (1902).

Digitized by Google

halb eigentlich annehmen, daß die Roteisenmoleküle noch dichter gegeneinander gepreßt seien. Vielleicht wird man später einmal versuchen, sich solche Vorgänge durch mechanische Vorstellungen über Molekülumlagerungen an der Grenze von Roteisen und Magnetit klarzumachen, die denjenigen nicht allzu fern verwandt sind, welche Grotthus in einer alten Elektrolysetheorie ausgesprochen hat. Vielleicht löst sich das Problem aber auch einfach dadurch, daß die Pseudomorphose sich als eine Kleinigkeit größer erweist als der ursprüngliche Kristall. Bei nichtkristallinischem Material ist solches ja tatsächlich von den Physikern festgestellt worden, als sie zur Bestimmung der Dicke von Silberspiegeln diese in Jodsilber verwandelten. Und gleichzeitig konnte an diesem Material im Anschluß an die Ideen von Lüppo-Cramer[1]) über Zerstäubungen festgestellt werden, daß die vermeintliche ganz dichte Jodsilberhaut infolge eines körnigen Membranzerfalls tatsächlich durchlässig werden könne.[2]) Findet man eine solche Volumzunahme nicht immer in dem erwarteten Maße, z. B. wenn Silbermünzen beim langen Liegen im Meerwasser oder im Boden ohne allzu starke Deformation oberflächlich in Silberhornerz übergegangen sind, so kann man ja auch daran denken, daß das eindiffundierende Chlornatrium nebenbei Spuren des gebildeten Chlorsilbers weggeführt hat. Denn es ist bekanntlich ein schwaches Lösemittel hierfür. — Ganz ohne Zweifel kann man dann natürlich mit einem erleichterten Vordringen des Umwandelnden rechnen, wenn es sich um einen Materieverlust handelt. Z. B. wenn sich nach der Gleichung

$$Cu_2O + H_2SO_4 = Cu + CuSO_4 + H_2O$$

oder

$$3\,Cu_2O + 2\,FeSO_4 = 4\,Cu + Fe_2O_3 + 2\,CuSO_4$$

eine Pseudomorphose von gediegenem Kupfer nach Cuprit bildet. Direkt sichtbar wird so etwas beim Schaumspat, den man bekanntlich für eine Pseudomorphose von kohlensaurem Kalk nach Gips hält. W. Wetzel[3]) hat in einer Untersuchung über dessen Vorkommen im gipshaltigen Zechstein rings um den Harz darauf hingewiesen, daß es sich tatsächlich um Aragonit handelt, welcher optisch wie die Gipsblättchen orientiert ist, und daß die poröse Struktur durch das geringere

[1]) Lüppo-Cramer, Kolloidchemie und Photographie, Koll.-Zeitschr. **7**, 42 (1910).

[2]) R. E. Liesegang, Peptisation des Bromsilbers, Zeitschr. f. wiss. Photogr. **9**, 60 (1910). — Körniger Membranzerfall und seine Folgen für deren Substanzdurchlässigkeit, Zeitschr. f. Biologie **55**, 53 (1910).

[3]) W. Wetzel, Kali, **1911**, 58.

Digitized by Google

Volumen des Aragonits zu erklären sei. Neben W. Wetzels Theorie der direkten Umwandlung des Gipses durch freie Kohlensäure oder gelöste Alkalicarbonate bei erhöhter Temperatur und Anwesenheit von Lösungsgenossen könnte für diese Pseudomorphose übrigens auch noch etwas anderes in Betracht kommen. Daß nämlich Reste organischer Materie sich auf Kosten des Sauerstoffs im Sulfat oxydiert hätten, und neben Schwefelwasserstoff oder Sulfiden durch die naszierende Kohlensäure das Calciumcarbonat entstanden sei.

Auch beim Rosten des Eisens, bei der Umwandlung eines kompakten Bleistücks in Mennige und allen derartigen Oxydationen ist immer daran zu denken, daß der Sauerstoff nicht im Metall selbst diffundiert, sondern in der oxydierten Strecke. Oft findet er darin allerdings einen außerordentlichen Widerstand. Eine dünne Oxydschicht auf metallischem Aluminium schützt letzteres bekanntlich sehr weitgehend vor weiteren Sauerstoffwirkungen.

Wie bei diesen Vorgängen dem Fortschreiten der Diffusion eine chemische Reaktion vorangeht, eine Umwandlung, ohne welche ein weiteres Vordringen nicht möglich wäre, so ist es auch bei vielen anderen Medien. So z. B. wenn ein dichter Kalkstein durch die löslichen Phosphate des darüberliegenden Guanos in Kalkphosphat übergeführt wird, wenn er dolomitisiert wird oder wenn sich metasomatisch Erzlagerstätten in ihm bilden. Die eigentliche Diffusion findet dann ebenfalls immer nur in dem bereits Umgewandelten statt.

Oft entstehen dabei noch besondere Hindernisse dadurch, daß das ursprüngliche diffusible Material mehr oder weniger seine Diffusionsfähigkeit einbüßt. Es zeigte sich etwas Derartiges besonders auffallend bei Versuchen, die dünne Lage von kohlensaurem Kalk einer Hühnereischale in Eisencarbonat oder andere Eisenverbindungen umzuwandeln. In solche Schalen war Eisenchloridlösung eingefüllt worden, deren hydrolytisch abgespaltene Säure wenigstens teilweise vorher neutralisiert worden war, damit der kohlensaure Kalk nicht zu stürmisch gelöst würde. Das Resultat war etwas anders, als wie man es von vornherein erwarten sollte. Zunächst war die weiße Calciumcarbonatschicht außen oft noch tagelang unverändert sichtbar. Dann war von einer eigentlichen Substitution des Kalkes durch Eisen nur wenig zu bemerken. Der Prozeß verlief nämlich so, daß die immer weiter hydrolytisch abgespaltene Säure zur Schalenwand ging und diese unter schwacher Kohlensäurebildung ganz langsam löste. Das langsamer diffundierende Eisen blieb zurück und ging in die Form von gelatinösem Eisenhydroxyd über. Schließlich war die Schale nicht mehr mit einer

Digitized by Google

Flüssigkeit, sondern mit einer braunen Gallerte gefüllt. Im Eisenhydroxyd war natürlich die Diffusionsfähigkeit verloren. Diese Masse regelte zugleich den Säurezutritt zum Kalk, so daß diese nur noch auf dem Diffusionsweg, nicht mehr durch Fließen zutreten konnte. — Füllte man die Eischale mit einer wässerigen Methylenblaulösung, so zeigten sich meistens bald viele dunkelblau gefärbte kleine Kreise auf der Außenseite. Sie wiesen auf die feinen Poren in der Schale hin. Beim Eisenchloridversuch hatte sich nichts davon gezeigt, weil hier zugleich eine Porenverstopfung, und zwar durch das Eisenhydroxyd eintrat. Bei einem Versuch mit Silbernitratlösung zeigten sich dagegen wieder die Poren und es war hier auch wirklich eine, wenn auch sehr langsame, richtig lokalisierte Substitution des Calciums durch Silber zu konstatieren.

Wie präexistierende Poren und Spalten, beschleunigen auch jene Sprünge den Umwandlungsprozeß, welche sich, wie z. B. bei der Serpentinisierung des Olivins, während der Umsetzung neu bilden. Aber sie sind in der Hauptsache doch nur dadurch wirksam, daß die Oberfläche, von welcher aus das Hinzu- oder Wegdiffundierende vordringen kann, vergrößert wird. — Von einer damit zusammenhängenden Funktion, nämlich von ihrem Anlaß zur Entstehung fester Diffusionsbahnen soll erst später die Rede sein.

Der Eisenchloridversuch mit der Eischale ließ durch den chemischen Prozeß ein gallertiges Milieu entstehen, in dem die weiteren Vorgänge nur auf dem Diffusionswege fortschreiten konnten. Analoges kann man auch unter anderen Umständen beobachten. Z. B. beim Freiwerden von Kieselsäure bei der Aufschließung mancher Silicate.

Bei den zuletzt besprochenen Vorgängen handelt es sich darum, daß bei der chemischen Reaktion, welche die Umwandlung der ursprünglichen Substanz bedingt, nichts mehr von derselben übrig bleibt, soweit überhaupt der Prozeß fortgeschritten ist. Ganz anders ist es, wenn man mit Mischungen verschiedener Substanzen zu tun hat, von welcher der eine Teil umgesetzt wird, während der andere unbeteiligt bleibt. Letzterer kann dann als Bettsubstanz bezeichnet werden, in welcher die Diffusionen erfolgen. So funktionieren z. B. die Kieselsäuregallerten bei der Entstehung der Achate. Als solche sind auch die Zusätze von Kieselsäure, Agar oder Gelatine zu betrachten, welche bei den gelegentlichen Versuchen gemacht werden sollen. Sie bewirken nebenbei alle, daß unlösliche Zersetzungsprodukte, welche sich in ihnen bilden, an ihrem Entstehungsort dauernd lokalisiert bleiben. — Wie diese Gallerten verhalten sich auch die Hauptmassen mancher Ge-

Digitized by Google

steine, von denen zunächst nur ein geringer Gemengteil, z. B. die Eisenverbindungen, beim Eindiffundieren von Sauerstoff oder Kohlensäure der sogenannten Verwitterung anheimfällt.

Bestandteile des Magmas, besonders Silicatschmelzen, erreichen bei hinreichendem Abkühlungszustand eine derartige Viskosität, daß sie praktisch mit Gallerten vergleichbar sind. Auch in ihnen kann dann der Stoffaustausch nur noch auf dem Diffusionswege vor sich gehen. Und das Ausgeschiedene bleibt am Entstehungsort lokalisiert. Das trifft nicht nur für chemische Neubildungen, sondern auch für Auskristallisationen, für die Sammelkristallisation usw. zu.

Sobald von Schmelzen und ihren Vorstufen die Rede ist, gilt übrigens nicht mehr die oben gemachte Einschränkung, daß nur im schon oxydierten Eisen, nicht aber im metallischen Eisen ein Vordiffundieren von Sauerstoff möglich sei. Die Metallurgen haben vielmehr zahlreiche Beobachtungen über die Diffusion von Kohlenstoff im erhitzten Eisen und dergleichen mehr gemacht.

G. B. Trener[1]) hat festgestellt, daß in der Kontaktzone des Presarello-Tonalits Kohlenstoff in den Quarzit diffundiert sei.

Aber auch bei gewöhnlicher Temperatur, wenn nur der Kontakt und der Druck genügend groß ist, kann, wie dies Spring gezeigt hat, aus zwei Metallen eine Legierung entstehen. Eine intermediäre Diffusion muß auch hierbei vorhanden gewesen sein. — G. Charpy und S. Bonnerot haben festgestellt, daß die Diffusion von Wasserstoff in metallischem Eisen, welche man bisher nur bei erhöhten Temperaturen beobachtet hatte, auch bei gewöhnlicher Temperatur möglich sei.[2]) Auch hierbei handelte es sich um einen Lösungsvorgang.

So können also Diffusionen in sehr vielen Fällen für die Dynamik und Morphologie der Litho-, Hydro- und Aerosphäre in Betracht kommen. Wie in den folgenden Abschnitten gezeigt werden soll, vollbringt sie dabei nicht allein das, was die fließende und andere Fortbewegungsarten sehr viel rascher zu leisten vermögen, sondern sie vermag auch manches andere zu schaffen, was den letzteren unmöglich ist.

In unzähligen Fällen wird das letzte Stück der Arbeit, wenn sich die Wahrnehmung eines Fließenden auch noch so sehr dem Beobachter aufdrängt, durch Diffusion geleistet.

---

[1]) G. B. Trener, Bemerkungen zur Diffusion fester Metalle in feste kristallinische Gesteine, Verhandl. geol. Reichsanst. **1905**, 366.

[2]) G. Charpy et S. Bonnerot, Compt. rend. **154**, 592 (1912).

Digitized by Google

Zusammenfassend mag noch einmal betont werden: Verschlossen für Diffusionsvorgänge sind einheitliche Kristallindividuen. Bildet sich eine Pseudomorphose, so findet die Diffusion nur in dem bereits Umgewandelten statt. Erweisen sich trotzdem Kristalle durch und durch färbbar, so kann man mit Gewißheit damit rechnen, daß einzelne der chemischen Bausteine aus ihnen abgetragen worden waren, daß also nur Gerüste der vollkommenen Kristalle vorlagen. Oder es waren Substanzen, welche nicht zur Kristallsubstanz gehören, darin gelöst.

Bei Kristallaggregaten kann eine Diffusion zwischen den einzelnen Individuen stattfinden. Ist ein lockerer Haufen kristalliner Substanz einmal mit Flüssigkeit durchtränkt, so findet die Diffusion in letzterer statt. Sehr häufig ist das diffusionsartige Vordringen in den Verkittungssubstanzen. Das Verkittete kann dabei metasomatisch verändert werden, aber auch unverändert liegen bleiben. Geht die Verkittungssubstanz in die geschlossene kristalline Form über, wie dies z. B. im Sande von Fontainebleau mit dem Calciumcarbonat der Fall ist, so hindert dies die Diffusion. Als Folge hiervon wurde die häufige Anwesenheit von Kalkhydrat in alten Mörteln erwähnt.

Der gallertige Zustand des gesamten Mediums oder einer Verkittungssubstanz macht nur deshalb die Folgen von Diffusionsvorgängen augenfälliger als in Flüssigkeiten, weil etwa entstandene Niederschläge nicht nachträglich durcheinander gewirbelt werden, sondern im Entstehungsort liegen blieben. Ist die strömende Bewegung einer Flüssigkeit dadurch gehindert, daß sie auf festen Körpern mit großer Oberfläche durch Adsorption festgehalten wird, so wirkt dies ganz ähnlich wie Gallerten.

IV.

Ansammlung und Zerstreuung von Materie durch Diffusion.

Es sei nochmals gesagt: Man ist im allgemeinen zu sehr geneigt, dem Fließen eine so ungemein viel größere Bedeutung zuzuschreiben als der Diffusion, so daß man glaubt, letztere ganz vernachlässigen zu können. Besonders dann, wenn man es mit leichtbeweglichen Flüssigkeiten zu tun hat. Und die Chemiker, auf deren Experimente sich die Mineralogen und Geologen meistens beziehen, arbeiten ja hauptsächlich mit solchen. Es ist deshalb angebracht, gerade einen all-

Digitized by Google

bekannten Vorgang, der in leichtbeweglichen Flüssigkeiten erfolgt, einmal aus der Perspektive der Diffusionsphysik zu betrachten. Es soll damit zugleich ein erstes Beispiel gegeben werden für das, was hier zuerst behandelt werden soll: Wie sich allein infolge von Diffusionsvorgängen an einzelnen Stellen eines ursprünglich wenigstens relativ homogenen Milieus gewisse Stoffe konzentrieren können. Das gleiche wird dann auch den Ausgangspunkt bilden können für den zweiten Inhalt dieses Kapitels: Wie unter veränderten Umständen von einzelnen Zentren, nämlich von den vorgenannten Stellen aus zentrifugale Diffusionsströme in die Umgebung gehen können.

Das Allbekannte ist die Kristallisation in den gewöhnlichen, leichtbeweglichen Flüssigkeiten.

In einem Gefäß mit wässeriger Alaunlösung enthält ein jeder Raumteil den gleichen Alaungehalt. Nun möge Wasser daraus verdunsten, die Kristallisation beginnen. Die Homogenität ist gestört. Dort, wo die Kristalle liegen, ist mehr Alaun als in der Umgebung.

Das ist so selbstverständlich, daß es ganz unnütz erscheint, darüber überhaupt Worte zu verlieren. Aber die Geologen sind sich nicht allgemein über das Wesen der Konkretionsbildungen klar. Und doch sind deren Entstehungsarten im Prinzip oft die gleichen.

Bei der gewöhnlichen Methode zur Züchtung eines großen Alaunkristalls verdunstet Wasser von der Oberfläche. Aber nun erfolgt — bei der richtigen Versuchsanordnung — nicht etwa dort auch die Ausscheidung der Kristalle. Das dort konzentrierte Salz bleibt vielmehr zuerst in übersättigter Lösung. Diese gelangt auf dem Diffusionswege zu dem eingehängten Kristall und gibt dort ihren Salzüberschuß in fester Form ab. — Damit diese Abscheidung ausschließlich auf dem einen eingehängten Keimkristall erfolge, ist es notwendig, daß die Verdunstung, also die Konzentrierung nur sehr langsam erfolge. Ein bestimmtes Verhältnis zur Diffusionsgeschwindigkeit des übersättigt gelösten Alauns darf nicht überschritten werden.

Das Hindiffundieren nach der einen Stelle ist dadurch veranlaßt, daß dort ein Teil des Alauns aus der Lösung herausgeschafft wird. Dadurch wird die Konzentration geringer als in der Umgebung. Mit dem Bestreben der gelösten Stoffe, sich in den verfügbaren Raum gleichmäßig zu verteilen, diffundiert von allen Seiten ringsum ein Ersatz zu diesen Stellen der Alaunverarmung. So übt der wachsende Keimkirstall also nur scheinbar eine Anziehung auf sein entfernteres Nährmaterial aus. In Wirklichkeit liegt das Treibende in dem Hinzutretenden selbst. Es ist durch seine Diffusionstendenz begründet.

Digitized by Google

Früher hatte man sich wohl vorgestellt, daß ein wachsender Kristall von einer Zone besonders stark übersättigter Lösung umgeben sei. R. Marc hat die Unrichtigkeit dieser Auffassung nachgewiesen und gezeigt, daß tatsächlich materieärmere Höfe sich darumlagern. Besonders dann, wenn man die Strömungen ganz verhindert, kann man nachweisen, daß sie bei eintägiger Dauer schon die Größenordnung eines Zentimeters erreichen können. Das ist also ein schier Unendliches mehr als jene Molekularweiten, auf welche sich eventuell eine wirkliche Anziehung des Kristallkeims erstrecken würde.

Solche Höfe sind in geologischem Material häufig zu beobachten, besonders dann, wenn darin eine Deformation durch Fließen möglichst ausgeschlossen war. Ehemalige Schmelzen haben sie infolge ihrer zeitweise sehr hohen Viskosität oft besonders gut konserviert.

Was hier von den Kristallen gesagt wurde, das gilt auch von vielen Konkretionen. Wenn in deren Umgebung nicht immer Höfe nachweisbar sind, so ist zu bedenken, daß das, was Höfe zeigt, immer einen unausgereiften Zustand, kein Gleichgewicht darstellt. Mit der Zeit muß nämlich infolge der Nachdiffusion das starke Konzentrationsgefälle der jungen Höfe verschwinden. Die Silicatschmelzen wurden besonders erwähnt, weil in ihnen leicht diese Nachdiffusion ziemlich rasch zum Stillstand kommen kann, sowohl dadurch, daß die Bettsubstanz zum starren Körper wird, wie auch dadurch, daß das Nachdiffundierende durch die Abkühlung an seinem gerade innegehabten Aufenthaltsort in die feste kristallinische oder glasige Form übergeht.

Man darf den Mechanismus mancher Konkretionsbildung deshalb mit demjenigen der Kristallisation vergleichen, weil bei ersterem nur das Auswachsen zu gleichmäßigen makroskopischen Kristallen durch das umgebende Milieu: den Ton, Sand, Kalkstein usw. behindert ist, d. h. es ist bei ihnen eigentlich nur derjenige Effekt noch übertrieben, welcher sich in geringerem Maße bei den Kalkspatkristallen von Fontainebleau bemerkbar macht. Im wesentlichen ist aber sonst der Anbau der gleiche.

Soweit handelte es sich um zentripetale Diffusionen, d. h. um solche, welche bestimmten Zentren zustrebten. Diese können, wie später an speziellen Beispielen gezeigt werden soll, ferner dadurch veranlaßt sein, daß an einzelnen Stellen chemische Umsetzungen eine Fällung bestimmter Substanzen aus der Lösung bedingen. Aus ganz anderen Gründen kann ein bloßes Eintrocknen durch Verdunsten oder ein Erstarren durch Abkühlung lokal eine Anreicherung herbeiführen. Immer sind Nachdiffusionen dabei im Spiel. — War die Hauptmasse dessen,

Digitized by Google

was man jetzt versammelt findet, ursprünglich gar nicht in gelöster, sondern schon in fester Form vorhanden, so kann das Ostwaldsche Prinzip vom Wachsen des Großen auf Kosten des Kleinen vermittelst intermediärer Lösung und intermediärer Diffusion ebenfalls eine Zusammenziehung auf einen oder wenige bevorzugte Orte veranlassen.

Ändern sich dann aber später die äußeren Verhältnisse, dringt z. B. Kohlensäure oder andere Säure in ein Milieu ein, in welchem sich Kalkspatkristalle oder Kalkkonkretionen abgeschieden hatten, bewegt sich die Oxydationszone bis zu jenen Orten hinab, wo sich vorher in einem reduzierenden Milieu Pyrit gebildet hatte, so kehrt sich auf einmal die Diffusionsrichtung um. Aus der zentripetalen wird eine zentrifugale Diffusion: Gelöstes Kalksalz oder Eisensulfat breiten sich von dem Zentrum kugelförmig nach allen Seiten aus. Die Dissimilation tritt an Stelle der Assimilation.

V.

Unbehinderte und behinderte Diffusionen.

Der diffusible Stoff hat das Bestreben, sich in dem verfügbaren Raum gleichmäßig zu verteilen. Er erreicht dies nach längerer Zeit, wenn sich ihm keine Hemmnisse in den Weg stellen, d. h. wenn nicht gleichzeitig durch Verdunstung oder Abkühlung die Lösungsverhältnisse verschlechtert werden und wenn nicht chemische Reaktionen mit anderen vorhandenen Stoffen seine Niederschlagsbildung veranlassen.

Ehe das Gleichgewicht erreicht wird, gibt es Zwischenstadien, auf welche hier ein Blick geworfen werden soll. Da ein selber angestellter einfacher Versuch viel instruktiver ist, als seine Beschreibung, mögen einige solche vorgenommen werden. Es kommt bei ihnen nicht darauf an, daß gleich bestimmte geologische Möglichkeiten nachgeahmt werden, sondern darauf, Prinzipielles zu zeigen. Statt der dem Geologen näherliegenden Kieselsäuregallerten werden deshalb auch die leichter zu handhabenden Gelatine- oder Agargallerten verwandt werden. Denn das Bildungsmaterial der Gallerte ist, wie nochmals betont sei, ohne wesentliche Bedeutung für das Prinzipielle. Die einzige Voraussetzung hierbei ist nur die, daß der Gallertbildner, also z. B. die Gelatine, nicht gerade eine fällende Wirkung auf die verwendeten Diffusionsstoffe ausübe.

Versuch I: Man lasse 10 g Gelatine in 100 g Wasser einige Stunden quellen, erwärme das Wasser auf über 30° und fülle etwas von der

Digitized by Google

entstandenen Lösung in ein Reagenzrohr. Bei der Abkühlung erstarrt die Lösung zu einer Gallerte. Diese überschichte man mit einigen Kubikzentimetern einer etwa fünfprozentigen Salzsäure. Letztere diffundiert langsam in die Gelatine hinein. Zuerst geht dies besonders rasch, dann langsamer. Der erste Millimeter ist in etwa 2 Minuten, der erste Zentimeter in etwa 100 Minuten erreicht. Man erkennt die Grenze ganz gut an einer veränderten Lichtbrechung.

Würde man die von der Säure durchzogene Gallerte in diesem Zustande in mehrere horizontale Scheiben zerschneiden, so würde sich bei der quantitativen Analyse derselben ergeben, daß die Säurekonzentration nach unten immer mehr abnimmt. Es besteht also ein Konzentrationsgefälle. Erst nach einem oder mehreren Tagen verschwindet dies. Die Säure hat sich dann im Ganzen gleichmäßig verteilt.

Versuch II: Um die Grenze sichtbarer zu machen, kann man die Gelatinelösung vorher mit Lackmus blau färben. Da die käufliche Gelatine schwach sauer reagiert, muß man noch etwas Soda- oder Ätznatronlösung zusetzen. Aber es darf nur so viel sein, wie gerade zur Neutralisation der Säure nötig ist. Denn ein Überschuß ist nach den Bemerkungen zu Versuch III theoretisch nicht ganz einwandsfrei. Nach dem Überschichten mit der Salzsäure, die man ebenfalls mit etwas Lackmus versetzen kann, sieht man die Zone der Rotfärbung langsam nach unten rücken. Die Geschwindigkeit des Fortschritts ist etwa die gleiche wie bei Versuch I. — Dreht man das Rohr um, wobei natürlich ein Kontakt zwischen Gallerte und Säure gewahrt bleiben muß, so erfolgt die Diffusion nach oben nicht langsamer als vorher nach unten. Diese Art der Fortbewegung wird also durch die Schwerkraft kaum beeinflußt.

Versuch III: Man verteile die mit Lackmus versetzte Gelatinelösung in verschiedene Reagenzgläser und setze dem ersten tropfenweise noch etwas Natronlauge, dem zweiten noch etwas mehr usw. zu. Die nach dem Erstarren darüber geschichtete Salzsäure wird dann in einer gegebenen Zeit um so viel weniger weit eine Rotfärbung bedingen, wie der Alkaligehalt der Gallerte steigt.

Die Säure kann hier nicht weiter vordringen, wenn sie nicht alles Alkali der durchlaufenen Strecke neutralisiert hat. Dadurch wird die Säure bei ihrem Vordringen immer wieder von neuem geschwächt und so ihre Weglänge vermindert.

Bei dieser Reaktion entsteht Chlornatrium. — Man könnte sich die Vorstellung bilden, daß sich hierdurch zwischen dem Blauen und Roten eine neutrale, also violette Zone bildet. Aber dies ist durchaus nicht

Digitized by Google

der Fall. Vielmehr ist ein plötzlicher, ganz haarscharfer Sprung vom Blau zum Rot vorhanden. Theoretisch hat die neutrale Zone kaum mehr als Molekülbreite. Von oben treffen hier immer neue Wasserstoffionen, von unten immer neue Hydroxylionen an.

Durch den Gleichklang der Worte kann man sich leicht zu der Ansicht verleiten lassen, daß Diffusionen immer etwas Diffuses gäben. Tatsächlich sieht man aber bei dieser und vielen anderen Versuchsanordnungen die ganz unvermittelte Sprungschicht.

Das bei der Reaktion entstehende Chlornatrium diffundiert unabhängig von Alkali und Säure von der Entstehungsfläche aus nach oben und unten.

Versuch IV: Um die Geschehnisse zu demonstrieren, welche eintreten, wenn man das Verhältnis von Alkali und Säure immer mehr zuungunsten der letzteren verschiebt, müßte man auch der Säurelösung Gelatine zusetzen. Praktischer ist es aber, die Versuchsanordnung folgendermaßen zu modifizieren:

10prozentige Gelatinelösung wird mit etwas Lackmuslösung gemischt und davon 15 bis 20 ccm auf eine Glasplatte vom Format 13 × 18 cm gegossen. Nachdem die Schicht nach einigen Minuten zu einer Gallerte erstarrt (aber noch nicht eingetrocknet!) ist, setzt man darauf einen etwa $^1/_2$ ccm großen Tropfen einer 5prozentigen Ätznatronlösung. Einige Zentimeter davon entfernt kommt ein ebenso großer Tropfen einer 3,6prozentigen Salzsäure. Indem beide in die Gallertschicht eindiffundieren, erzeugen sie um sich herum je einen wachsenden blauen resp. roten Kreis. Obgleich beide Lösungen in chemischer Beziehung gleich stark sind, d. h. die gleiche Anzahl Moleküle im Liter enthalten, vergrößern die Kreise sich nicht gleich rasch. Die Säure diffundiert rascher als das Alkali.

Nach einiger Zeit sind die Kreise so groß geworden, daß sie zusammenstoßen. Man beobachtet wieder den ganz unvermittelten Übergang von Blau zu Rot.

Bei der weiteren Vergrößerung platten sich die Kreise hier ab. Markierte man sich den Ort des ersten Zusammentreffens, so merkt man nach einiger Zeit, daß die rote Zone auf Kosten der blauen noch etwas vordringt. Die Säure ist also lokal stärker, obgleich dies ihre ursprüngliche Konzentration nicht erwarten ließ. Infolge der rascheren Diffusion der Säure gelangen — wenigstens eine Zeitlang — mehr Säuremoleküle als Alkalimoleküle an der Berührungsstelle an.

Bis dahin findet also im Prinzip das gleiche wie bei Versuch III statt. Wartet man aber noch etwas länger, so kommt eine Zeit, in

Digitized by Google

welcher das Alkali gleichviel Moleküle an der Berührungsstelle eintreffen lassen kann, wie die Säure. Dann kann keins von beiden vordringen. Eine gerade Grenzlinie bleibt am gleichen Ort stehen.

Dies ist ein theoretisch sehr wichtiger Zustand. Hat man nämlich bisher Alkali und Säure oder zwei andere miteinander reagierende Stoffe sich so gegenüber stehen sehen, so war man immer geneigt, irgend welche Membrane zwischen ihnen anzunehmen. Es zeigt sich hier, daß Membraneffekte auch ohne Membrane möglich sind. Ein Dynamisches ersetzt das Morphologische.

Die weiteren Geschehnisse sind hier weniger interessant. Es sei nur noch erwähnt, daß man sich derartige Präparate dauernd durch Eintrocknung konservieren kann. Es ist nur zweckmäßig, die von den Tropfen noch vorhandene Flüssigkeit vorher mit Filtrierpapier abzutupfen. Die scharfe Grenzlinie Blau—Rot erhält sich dauernd.

Versuch V: Verwendet man bei der sonst gleichen Versuchsanordnung eine Säurelösung, welche nur die Hälfte oder ein Viertel der Konzentration hat, so dringt das alkalische Blaue auf Kosten des sauren Roten vor.

Bei dieser und anderen Reaktionen, welche ohne Niederschlagsbildung verlaufen, sind also allein die Konzentrationen und die Diffusionsgeschwindigkeiten der beiden diffusiblen Substanzen maßgebend für den örtlichen Verlauf, welchen die Reaktion nimmt.

Würde man den Versuch III so modifizieren, daß nur eine ganz schwache Säurelösung sich über einer sehr alkalireichen Gallerte befände, so würde die ganze Reaktion nicht innerhalb der Gallerte (= endogel), sondern außerhalb derselben (= exogel) stattfinden. Darauf soll in einem besonderen Kapitel eingegangen werden.

Versuch VI: Gelatinelösung wird mit Lackmus und ziemlich viel Ätznatronlösung gemischt auf einer Glasplatte erstarren gelassen und Tropfen von verschieden starken Säurelösungen darauf gesetzt. Dort, wo die Säure stark genug ist, dringt sie vor. Nach einiger Zeit erreicht der Kreis aber einen maximalen Durchmesser. Dann besteht ein Zustand der scheinbaren Ruhe. Eine Zeitlang danach beginnt der rote Kreis sich zu verkleinern. Schließlich verschwindet er ganz; die Platte wird vollkommen blau. — Die zu schwachen Tropfen erleiden nur die letzteren Phasen.

Diese auch für spezielle geologische Probleme wichtigen Geschehnisse haben eine sehr beachtenswerte Ursache: Diejenige diffusible Verbindung — in diesem Fall das Ätznatron —, welche ursprünglich in vollkommener Ruhe in der Platte vorhanden war, kommt sofort auch

Digitized by Google

in Bewegung, wenn die zweite Substanz, welche mit ihr reagiert — hier die Säure —, damit in Berührung kommt. Denn am Ort der Säurewirkung verschwindet Ätznatron. Dieses diffundiert deshalb nach dorthin nach. Man hat also auch hier mit zwei Diffusionsströmen zu rechnen: Mit einem zentrifugalen der Säure und mit einem zentripetalen des Alkalis.

Den letzteren hat man gewöhnlich übersehen, weil der Blick ausschließlich auf das gerichtet wurde, was mit dem aufgesetzten Tropfen geschah. Wie wichtig aber der zentripetale Strom ist, das sieht man aus der letzten Phase dieses Versuchs, wonach die Säure vollkommen vom Alkali überwunden werden kann.

Hierbei kommt dann noch ein anderes in Betracht: Verwendete man eine große Platte, in deren ganzer Gallertschicht nur zwei Teile Ätznatron verteilt waren, während der kleine Tropfen einen Teil Säure enthielt, so dringt letztere zuerst zwar sehr weit vor, nach langer Zeit gewinnen aber die Reserven des Alkalis, welche aus der Entfernung ständig vorrücken, das Übergewicht. Der rote Fleck verschwindet.

Mischt der Chemiker seine Säure- und Alkalilösung gut durcheinander, so ist der Endeffekt momentan erreicht. Kommt die Diffusion als Vermischendes allein in Betracht, so kann man bei dieser Versuchsanordnung schon mit tagelang währenden Zwischenstadien rechnen. Sind die Diffusionsgeschwindigkeiten in anderen Fällen außerordentlich gering, so kann man mit einer Erhaltung der Zwischenzustände durch geologische Zeiträume hindurch rechnen.

Die einzelnen Phasen der hier beschriebenen Präparate kann man durch ein Eintrocknenlassen der Gallertschicht konservieren; d. h. wenigstens für die Zeiträume, mit welchen der Experimentator rechnet, sind die weiteren chemischen Umsätze gleich Null, wenn sie in Wirklichkeit auch mit ungeheurer Langsamkeit noch weiter fortschreiten. Austrocknung der Bettsubstanz oder Erstarrung eines Schmelzflusses kann auch in geologischen Beispielen zur scheinbaren vollkommenen Konservierung solcher unreifen Zustände führen. Die Metallurgen tun häufig dasselbe bei der Zementierung des Eisens durch Kohlenstoff.

Versuch VII: Man verrühre pulverförmigen kohlensauren Kalk in Gelatinelösung, gieße die Mischung auf eine Glasplatte, lasse rasch erstarren (damit das Pulver nicht ganz aus der Gelatine ausfalle) und setze Säuretropfen verschiedener Konzentration darauf.

Bei dieser Versuchsanordnung bleibt der Chemismus, d. h. die Neutralisation der Säure, im Prinzip die gleiche, es ist aber im Gegensatz zum vorigen Versuch die zentripetale Diffusion des Alkalis ausge-

Digitized by Google

schlossen. Denn dieses ist ja hier in (praktisch =) unlöslicher Form vorhanden.

Deshalb dringt die Säure auf jeden Fall vor. Wenn noch so viele Reserven von kohlensaurem Kalk in der Umgebung vorhanden sind, sie rücken nicht nach. Es ist also nur die erste Phase der vorigen Versuchsanordnung möglich. Die klare Lücke, welche die Säure in die trübe Schicht gefressen hat, wird nicht wieder beseitigt, auch wenn schließlich die letzten Säuremengen verbraucht sind.

Bei den vorigen Versuchen arbeitete Gelöstes gegen Gelöstes. Die Säure konnte in ein Gebiet nicht eindringen, wenn nicht alles Alkali vorher neutralisiert war. Hier sind die Verhältnisse ein wenig anders. Handelte es sich um eine geschlossene Kalksteinwand, so könnte die Säure ebenfalls nur vordringen, nachdem sie allen kohlensauren Kalk dort gelöst hat. Aber bei der pulverförmigen Verteilung kann die Säure in den Zwischenräumen zwischen den einzelnen Körnern schon um ein Geringes weiter vordringen, ohne daß der Kalk vollkommen gelöst wäre. Man sieht dies auch, wenn man der Gelatinelösung noch etwas Lackmus zugefügt hatte. Die Zone der Rötung reicht dann etwas weiter als die Zone der Klärung.

Je gröber die Kalkteile, je weiter die Zwischenräume werden, desto auffallender wird diese Differenz. — An diesen Versuch wird später noch einmal bei Gelegenheit der Spaltwirkungen erinnert werden. Hier sei nur noch dazu bemerkt, daß jede Kalkinsel von ihrer Peripherie aus durch die Säure benagt wird, daß die durchschnittliche Korngröße nach dem Diffusionszentrum hin also immer mehr abnimmt.

Bei dieser Reaktion entsteht einerseits Chlorcalcium, andererseits Kohlensäure. Als lösliches Salz verteilt sich das an der Reaktionsgrenze entstehende Chlorcalcium gleichmäßig nach allen Seiten. Da es keine solche Hinderung in der Diffusion findet, wie die Säure, diffundiert es derselben auch voraus. Es ist dies deshalb sehr bemerkenswert, weil seine eigentliche Diffusionsgeschwindigkeit, d. h. die unbehinderte in einer reinen Gallerte, geringer ist als diejenige der Säure. Man kann also eine Chlorreaktion schon weit außerhalb der roten Zone nachweisen. Mit ähnlichen Mitteln, wie in der Fabel der Zaunkönig höher flog als der Adler, ging das auch hier zu. Jedenfalls ist daraus zu ersehen, daß man nicht überall in die Berechnungen einfach jene Werte für die Diffusionsgeschwindigkeiten einsetzen darf, welche von den Physikern festgestellt worden sind.

Dort, wo der Säuretropfen direkt auf der Schicht aufsteht, bilden sich Kohlensäureblasen in der Gallertschicht. Bei Verwendung von

Digitized by Google

nicht zu hohen Säurekonzentrationen bemerkt man in den etwas entfernter davon gelegenen Partien des Diffusionskreises nichts mehr davon. Die hier langsamer gebildete Kohlensäure hatte Zeit, auf dem Diffusionswege zu entweichen. — Auch für das Verhalten der Gase und Dämpfe im Magma ist es (natürlich hier neben den ebenso wichtigen Druckverhältnissen) von entscheidender Bedeutung, wie rasch die Reaktionen in ihm selbst oder mit dem Nebengestein vor sich gehen.

Daß diese Geschehnisse bei all diesen Plattenversuchen im Prinzip genau so gut auch in dreidimensionalen Gebilden vor sich gehen, sei nur noch einmal besonders betont. Die Plattenversuche wurden nur deshalb gewählt, weil sie einfacher und übersichtlicher sind. Im Dreidimensionalen erhält man Kugeln statt der Kreise.

Versuch VIII: Gleiche Versuchsanordnung wie bei vorigen. Nur füge man der Gelatinelösung außer dem kohlensauren Kalk noch etwas kohlensaures Natron zu.

Der Säuretropfen erzeugt unter sich und um sich herum in derselben Weise wie vorher eine kreisförmige Klärung. Er hat natürlich jetzt außer dem kohlensauren Kalk auch noch das kohlensaure Natron zu überwinden. Aber hier bildet sich nun außerdem um die klare rote Zone herum noch ein sehr dichter Ring, in welchem der Gehalt an kohlensaurem Kalk beträchtlich gesteigert ist. Der materiearme Hof der früheren Experimente ist also durch einen besonders materiereichen ersetzt. Es sieht so aus, als sei der kohlensaure Kalk trotz seiner Unlöslichkeit und Unbeweglichkeit von der Säure vorgeschoben worden.

In Wirklichkeit handelt es sich um folgendes: Unter dem Tropfen entsteht Chlorcalcium. Dieses diffundiert der Säure voraus und tritt nun jenseits der roten Zone mit der Soda in Reaktion. Es entsteht dort neues Calciumcarbonat.

Dessen ringförmige Ablagerung wird auf der Innenseite von der vordringenden Säure wieder gelöst und außen wird immer wieder neues abgelagert. Der Ring weitet sich also immer mehr. Das Chlorcalcium diffundiert auch durch diese dichte Ablagerung von kohlensaurem Kalk.

Aus der Perspektive des Calciums betrachtet, kann man diese Geschehnisse als bedingt durch eine intermediäre Lösung desselben bezeichnen.

Versuch IX ist nur eine kleine Modifikation von VIII, die aber deshalb gemacht werden möge, weil gerade diese Vorgänge von ganz besonderer Bedeutung für die Geologie sind.

Man fülle ein Becherglas zur Hälfte mit einer stärkeren Gelatinelösung, in welcher Soda und Lackmus gelöst und Calciumcarbonatpulver suspendiert ist. Nach der Erstarrung, welche möglichst beschleunigt

Digitized by Google

werde, um ein Absetzen des Kalkes zu verhindern, überschichte man die Gallerte mit verdünnter Salzsäure. — Mit dem Eindiffundieren der letzteren rückt die Kalkauflösung, also die Klärung nach unten. An der unteren Grenze dieser Zone befindet sich wieder die starke Verdichtung des Calciumcarbonats, diesmal natürlich nicht in Ringform, sondern als ebene Platte.

Wenn auch eigentlich der Übersichtlichkeit wegen die Beziehungen dieser Versuche zum Geologischen noch nicht erörtert werden sollten, so sei doch hier wenigstens der Name Ortstein genannt. Mit anderen Materialien ist bei seiner Bildung der Diffusionsmechanismus der gleiche.

Versuch X: Man lasse beim vorigen Versuch das Pulver von Calciumcarbonat weg, setze dafür aber etwas Chlorcalcium zur Säurelösung. Eine dünne Calciumcarbonatlage rückt dann langsam in die Tiefe. (Es reproduziert dies etwa die Verhältnisse, wenn sich eine Säure an einem entfernten Ort mit Kalk gesättigt hat.)

Bei diesem wie auch beim vorigen Versuch hört die Weiterverschiebung der Kalkkruste dann auf, wenn die Säure hinreichend erschöpft ist.

Gewinnen noch später die Reserven von löslichem Alkali von unten die Übermacht, so verdickt sich die Kruste nach oben, diesmal natürlich ohne auf der anderen Seite abgebaut zu werden.

Versuch XI möge eine Kopie der von M. Traube angestellten Versuche sein. — Die Traubeschen Zellen zeigen, daß bei derartigen örtlich geregelten chemischen Vorgängen auch solche Membrane entstehen können, welche für die eine oder andere der Komponenten wirklich undurchlässig sein kann, d. h. bei ihnen ist die Hinderung des Vordringens nicht dynamisch bedingt, wie bei den bisher erwähnten Reaktionen, sondern wahrscheinlich durch die Struktur der Membran.

Versuch XII: Man fülle ein Becherglas zur Hälfte mit einer Wasserglaslösung von etwa 38° Bé. Darüber schichte man ebensoviel 5prozentige Salzsäure. — An der Grenze bildet sich gleich eine sehr dünne Haut von Kieselsäure, welche einen weiteren Zusammentritt der Reagenzien nur durch Diffusion möglich macht. Die Salzsäure dringt durch sie nach unten vor, weil sie viel rascher als das Natriumsilicat diffundiert. Die Kieselsäuremembran verdickt sich. Aber dies geschieht — für Laboratoriumsverhältnisse — nur sehr langsam. Für Millimeter sind Wochen nötig. — Neben diesen anderen Zeitverhältnissen ist der Versuch deshalb bemerkenswert, weil hier aus zwei Flüssigkeiten der die Diffusion regelnde feste Körper gebildet und vergrößert wird.

Digitized by Google

Versuch XIII: Man schichte eine nur 2- oder 1prozentige Salzsäure über die gleiche Wasserglaslösung. — Jetzt dringt die letztere nach oben. — Während die bei Versuch XII entstehenden Membrane nur sehr wenig Wasser enthalten und nach Monaten so fest werden können, daß zu ihrer Zerstörung fast die gleiche Kraft nötig ist wie zur Zerstörung der Glasgefäßwand, entstehen hierbei weiche Gallerten, wie man sie beim Gelatinieren eines Kieselsäuresols erhält. Es wird also alles Wasser, welches sich bei der Salzsäure befand, mit eingeschlossen.

Versuch XIV: Man befreie die Gelatine des Handels wenigstens zum großen Teil von den in ihr enthaltenen Chlorid- und Phosphatspuren dadurch, daß man 10 g der Folien mit kaltem, destilliertem Wasser übergießt, dieses nach etwa einer Stunde abfließen läßt und dann mehrmals durch neues ersetzt. Schließlich gieße man so viel vom Wasser ab, daß die Masse 100 ccm ausmacht, erwärme auf über 30° und verteile die Lösung auf 10 bis 12 Glasplatten vom Format 13 × 18 cm. Nach dem Gelatinieren setze man auf eine dieser Schichten einen Tropfen (von etwa $^1/_2$ ccm) 6prozentiger Chlornatriumlösung. (Für exakte quantitative Versuche müßte sie 5,8 % enthalten.) In einen Abstand von 4—6 cm von diesem Tropfen komme ein ebenso großer einer 17prozentigen Silbernitratlösung. (Eine genaue Normallösung würde 16,9 % enthalten.)

Chlorid und Silbersalz breiten sich langsam durch Diffusion nach allen Seiten aus. Schließlich berühren sich die Kreise ungefähr in der Mitte zwischen den Tropfen. An der Berührungsstelle bildet sich eine Niederschlagsmembran: eine dünne Linie von Chlorsilber.

Die Konzentrationen sind hier so gewählt, daß beim Zusammengießen gleicher Mengen kein Überschuß von Chlornatrium oder Silbernitrat bleiben würde. Auf anderen Platten verschiebe man diese Verhältnisse dadurch, daß bei gleichbleibender Silbersalzlösung die Chloridlösung nur die Hälfte oder ein Viertel der Konzentration besitzt. Oder man verdünne die Silberlösung bei gleichbleibender Chlorlösung.

Bei dieser Versuchsanordnung, welche eine etwas bequemere Modifikation der für die Diffusionserscheinungen grundlegenden Experimente von N. Pringsheim[1]) ist, zeigt sich eine interessante Abhängigkeit der Wachstumsrichtung der Chlorsilbermembran von der jeweiligen Tropfenkonzentration. Ist die Silberlösung stark, die Chlorlösung

[1]) N. Pringsheim, Jahrb. wiss. Botan. **28**, 1 (1895). — R. E. Liesegang, Naturwiss. Wochenschr. **11**, 353 (1896).

Digitized by Google

schwach, so verbreitert sich die Membran von ihrer ersten Ablagerung ab nur nach dem Chlortropfen hin. Umgekehrt ist es, wenn die Silberlösung die schwächere ist. Niemals wächst sie nach beiden Seiten.

Die Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers gestattet es, diese Wachstumsrichtung sehr merklich zu machen. Man lasse dazu die Präparate im Dunkeln entstehen. Nur zur Zeit, da sich die Kreise gerade berühren, bringe man sie einige Minuten ins Tageslicht. Dadurch wird der Chlorsilberstreifen schwarz. Läßt man die Präparate dann im Dunkeln weiter wachsen, so setzt sich auf der einen oder anderen Seite weißes Chlorsilber an. (Diese Markierungsmöglichkeit, zugleich aber auch die viel bessere Sichtbarkeit des Niederschlags in der Gelatine macht es praktischer, Chlorsilber als z. B. Calciumcarbonat oder andere Niederschläge entstehen zu lassen.) — Im Gegensatz zu den Versuchen VIII und IX erfolgt hier also kein Abbau des Chlorsilbers auf jener Seite, welche der wachsenden gegenüberliegt.

Treffen immer gleichviel Moleküle vom Chlor- und vom Silbertropfen in der ersten Trefflinie ein, so kann die Membran weder nach rechts noch nach links wachsen. Es ist dies (wenigstens annähernd) bei der ersten Anordnung dieses Versuchs der Fall. Die Membran verstärkt sich aber in sich. Sie wird also sehr dicht. Man merkt dies besonders, wenn man das Präparat eintrocknen läßt. Der schmale Chlorsilberstreifen ragt dann wie ein Grat aus der sonst eingeschrumpften Gelatineschicht heraus.

War bei einem dieser Versuche die Membran nach dem Chlortropfen hin gewachsen, so kann man die Wachstumsrichtung nachträglich noch umkehren, wenn man jetzt die Konzentration der Chlornatriumlösung erhöht. Auch beim umgekehrten Wachstum ist dies möglich. Und wenn die strichförmig bleibende Membran nicht schon allzudicht und deshalb überhaupt undurchlässig geworden ist, kann man eine Ausbreitung nach der einen oder anderen Seite auch bei dieser durch nachträgliche Konzentrierungen oder Verdünnungen erreichen. Trotz der Anwesenheit einer Membran ist also hier das Vordringen der einen oder anderen Komponente nur dynamisch bedingt. Es handelt sich also nur scheinbar um eine einseitige Semipermeabilität der Chlorsilbermembran.

Versuch XV: Man setze zu 15 ccm einer 10prozentigen Gelatinelösung $^1/_3$ ccm bis zu 4 ccm einer 10prozentigen Chlornatriumlösung und breite sie auf Platten vom Format 13 × 18 cm aus. Nach dem Erstarren setze man Tropfen von $^1/_5$ ccm einer 20prozentigen Silbernitratlösung darauf.

Digitized by Google

Das Silbernitrat diffundiert unter kreisförmiger Chlorsilberbildung in die Gallertschicht ein. In der folgenden Tabelle sind die Strecken des Chlorsilberniederschlags vom Tropfenrand bis zur Peripherie abgemessen:

Auf 15 ccm Gelatinelösung kamen 10 proz. Chlornatriumlösung:		Chlorsilberbildung	
		nach $2^1/_2$ Stunden	nach 16 Stunden
a)	$^1/_3$ ccm	$5^1/_2$ mm	10 mm
b)	1 „	5 „	$9^1/_2$ „
c)	2 „	$3^1/_2$ „	$3^1/_2$ „
d)	4 „	3 „	3 „

Die Weite des jeweiligen und des definitiven Vordringens ist also durch die Chlorkonzentration in der Schicht bestimmt. — c und d haben schon vor $2^1/_2$ Stunden ihre maximale Ausdehnung erreicht. Die Chlorsilberbildung hört aber jetzt bei ihnen ebensowenig wie bei a und b auf, nur findet keine Apposition, sondern nur noch Intussuszeption statt. D. h. das Chlornatrium dringt zentripetal immer tiefer ein und fällt das Silber in Gebieten, die schon Chlorsilber enthalten. Die Dichte des Chlorsilbers ist also zum Schluß bei d eine viel größere als bei a.

Die entfernteren Reserven des Chlornatriums diffundieren in der gleichen Weise auf die Silbernitrattropfen zu, wie es bei Versuch VI die Natronlauge in bezug auf die Säuretropfen tat. Während aber das in letzterem Fall gebildete Chlornatrium sich infolge seiner Löslichkeit und Diffundierbarkeit schließlich gleichmäßig in der ganzen Schicht verteilte, bleibt hier das Chlorsilber (bis auf geringe Verschiebungen) am Entstehungsort liegen. Aus der Perspektive des Chlors gesehen, findet also eine starke Ansammlung an einem Ort statt. Es braucht hier nicht noch einmal ausführlich auseinander gesetzt zu werden, daß dabei das Silber nicht etwa das Chlor wirklich anzieht, sondern daß die Chlorwanderung ausschließlich durch das Diffusionsvermögen des Chlornatriums, d. h. durch dessen Bestreben, sich im verfügbaren Raum gleichmäßig zu verteilen, bedingt ist.

Digitized by Google

VI.

Das Rundungsbestreben bei Diffusionen und seine Bedeutung für einige Konkretionsbildungen.

Mit Versuch VI und XV wurde gezeigt, daß die Kontur der sauren Region beim Eindiffundieren eines Säuretropfens in Alkaligallerte, und daß die Kontur des Chlorsilberniederschlags beim Eindiffundieren von Silbernitrat in eine chlornatriumhaltige Gallerte in jedem Stadium kreisförmig und konzentrisch mit dem aufgesetzten Tropfen bleibt. Diese Beibehaltung der Kreisform ist bei der gleichmäßigen Ausbreitung der Diffusion nach allen Seiten nicht verwunderlich.

Aber aus diesem Prinzip ist nicht zu folgern, daß bei einer Quadrat- oder Dreieckform einer aufgesetzten diffundierenden Flüssigkeit die sich vergrößernde Figur auch ein Quadrat oder ein Dreieck bleibe. Wenn nämlich bei der Diffusion solche chemischen Reaktionen wie bei diesen Versuchen stattfinden, so gehen die Figuren immer nach einiger Zeit in die Kreisform über. Und bei dreidimensionaler Anordnung der Versuche würde man eine Kugel erhalten.

Versuch XVI möge dies demonstrieren: Man übergieße eine Glasplatte mit einer Gelatinelösung, die mit Lackmus und einer Lösung von Ätznatron oder Soda versetzt ist. Nach der Erstarrung schneide man ein (einige Zentimeter hohes) gleichschenkliges Dreieck aus der Mitte der Gallertschicht heraus. Den dadurch entstandenen leeren Raum fülle man wieder aus durch Einguß einer ebenfalls lackmushaltigen, mit etwas stärkerer Salzsäure versetzten Gelatinelösung. Auch diese wird rasch zum Erstarren gebracht.

Nachdem die Diffusion begonnen hat, merkt man bald, daß die Rotfärbung an den Spitzen des Dreiecks weniger rasch vordringt, als an seinen Seiten. Deren Mitten gewinnen immer mehr Vorsprung. Die rote Figur nähert sich immer mehr der Kreisform und erreicht diese schließlich ganz.

War die Säure sehr viel stärker als das Alkali, so findet man nach einiger Zeit einen großen roten Kreis, der das ursprüngliche Dreieck umschließt. Bei geringem Säureüberschuß ist dagegen in der gleichen Zeit das Alkali von außen stärker vorgedrungen und man findet einen kleinen roten Kreis innerhalb des ursprünglichen Dreiecks. Mittelpunkt des Kreises und des Dreiecks sind dabei die gleichen. — Durch verschieden rasches Eintrocknenlassen gleicher Präparate kann man die verschiedenen Stadien, d. h. die mehr oder weniger unreifen Zustände konservieren.

Digitized by Google

Versuch XVII, bei welchem die erste Gallertschicht Chlornatrium, die Dreiecksausfüllung Silbernitrat enthält, ergibt im Prinzip das gleiche. Nur dokumentiert sich hier die einmal erreichte maximale Ausdehnung des Kreises dauernd in der nicht reversiblen Chlorsilberfällung.

In beiden Fällen hat das, was vom Dreieck aus vordringt, gegen das von außen entgegenwandernde zu kämpfen. Letzteres greift an den Spitzen von drei Richtungen an: Von oben, von rechts und links. In der Mitte der Dreieckseiten hat man dagegen nur mit einem Frontalangriff zu rechnen. An den Spitzen sind die zu einer bestimmten Zeit verfügbaren Reserven der Säure resp. des Silbers rascher verbraucht. Deshalb wird hier deren Vorschreiten langsamer, es hört ganz auf, oder Alkali resp. Chlor drängen schon in das ursprüngliche Gebiet des anderen ein. Und dadurch, daß an den Flanken schon ein Zurückweichen stattfinden kann, während die mittlere Front noch sieghaft ist, muß ein Kreis zustande kommen.

Schneidet man aus einem Säure und Lackmus enthaltenden Block von Gelatinegallerte eine Pyramide oder einen Würfel und wirft diesen in ein Gefäß mit verdünnter Natronlauge, so werden die Ecken zuerst blau und das unveränderte Innere geht allmählich immer mehr in die Kugelform über. Bei der Verwitterung mancher Gesteine, auf die aber wegen einiger Komplikationen erst später näher eingegangen werden soll, sieht man Ähnliches. Auch die Ursache hierfür liegt in solchen Diffusionsvorgängen. Man braucht sich hierbei nicht auf die etwas phantastischen Vergleiche mit der Tropfenbildung der Flüssigkeiten einzulassen, wie sie J. Roth 1844 in seinem Buch über „Die Kugelformen im Mineralreich" herbeizog. Denn derartige Oberflächenspannungen kommen hierbei durchaus nicht in Betracht.

Von den zahlreichen Konkretionen, welche aus diesen Gründen die Tendenz zur Kugelbildung zeigen, dabei aber oft auch auf Vorstufen dazu stehen bleiben, sei nur eine besondere Art eingehender behandelt: die Lebacher Knollen.

Es sind dies die in schiefrigem Tongestein enthaltenen tonreichen Eisencarbonatknollen aus dem Obercarbon in der Nähe von Saarbrücken. Beim Aufspalten findet man in ihnen fast immer ein Fossil; meist einen Fisch. Vor einigen Jahrzehnten kamen sie noch in solchen Mengen vor, daß sie dort verhüttet wurden. Eine von L. v. Ammon[1])

[1]) L. v. Ammon, Die Steinkohlenformation in der bayrischen Rheinpfalz, Erläuterungen zu Bl. Zweibrücken (München 1903).

Digitized by Google

mitgeteilte Analyse ergab: Eisencarbonat 69,48%, Magnesiumcarbonat 7,70%, Calciumcarbonat 1,57%, Mangancarbonat 2,53%, Gangart 18,72%. W. und G. Schmitz-Dumont fanden in Knollen von einem anderen Fundort Eisenoxyd 32,05%, Magnesia 8,30%, Kalk 1,50%, Manganoxydul 1,80%, Kali 1,02%, Tonerde 8,21%, Kieselsäure 16,75% und Glühverlust 30,52%.

Um das Fossil herum ist der ursprünglich lockere Ton, d. h. vor seiner Formung bei der natürlich erst später nachfolgenden Schieferung, durch kohlensaures Eisenoxydul verkittet worden. Die Verkittungsgrenze stellt nicht eine vergrößerte Wiedergabe der Konturen des Fossils dar, sondern sie deutet ganz entschieden auf ähnliche Abrundungsbestrebungen hin, wie sie bei den letzten Versuchen geschildert wurden. In sehr vielen Fällen sind die Fische nicht vollkommen erhalten; meist fehlen die Schnautzenspitze und das Schwanzende. Man war bisher geneigt, dies auf eine zufällige nachträgliche Lädierung zurückzuführen. Sobald man aber damit rechnet, daß vielleicht Diffusionsvorgänge bei der Bildung dieser Knollensiderite beteiligt waren, erscheint dieses Fehlen kein Zufall mehr. Denn diese Enden können sich ebenso verhalten haben wie die Ecken der Dreiecke bei den Diffusionsversuchen. Daß sich dann von den dünnen Extremitäten von Archegosauriern auch nur in jenen seltenen Fällen etwas konservieren konnte, wenn dieselben einmal dicht an den Körper angezogen waren, das wäre danach auch nicht verwunderlich.

Wie ähnlich die Konturen dieser Verkittungen jenen werden, welche man durch Diffusionsvorgänge erhalten kann, möge ein Versuch zeigen.

Versuch XVIII: Man bedecke eine Glasplatte wie bei Versuch XVI mit einer alkalischen, lackmushaltigen Gallertschicht. Diesmal schneide man kein Dreieck heraus, sondern die Konturen eines Fisches, den man von einer Lebacher Knolle abgezeichnet und deren Fehlendes man ergänzt hat. Den leeren Raum fülle man wieder aus mit einer Salzsäure und Lackmus enthaltenden Gelatinelösung. Aber diesmal möge diese Ausfüllung nicht ganz flach erfolgen, sondern man trage den Leib etwas dicker auf, die dünneren Partien, wie Schwanz und Flossen etwas flacher. Man modelliere also wenigstens in ganz groben Zügen ein Relief des Fisches. — Bei dem nun erfolgenden Vordringen der Salzsäure wird in irgend einer Phase das die Fischzeichnung umgebende rote Gebilde annähernd dem Knollendurchschnitt entsprechen.

Bei der Entstehung der Lebacher Knollen ist also wahrscheinlich irgend etwas von dem Fischkadaver aus in den Ton diffundiert und

Digitized by Google

hat bei einer chemischen Umsetzung mit einer in der Umgebung befindlichen Substanz einen Widerstand gefunden.

Wenn auch auf diese Diffusionsgeschehnisse das größte Gewicht gelegt werden soll, so möge doch eine Möglichkeit für den betreffenden Chemismus angedeutet werden.

Zunächst ist es zweifellos, daß jene Diffusionsvorgänge, welche die Verkittung des Tons bedingten, erst sehr lange Zeit nach der Ablagerung der Kadavers erfolgten, d. h. nachdem viele Jahresschichtungen von Ton sich darüber sedimentiert hatten. Denn die Verkittung faßt nach oben hin ebenso viele Tonlagen wie nach unten. J. Y. Buchanan[1]) beobachtete zwar, daß bei der Austrocknung eines Grabens während der Dürre des Sommers 1911 die Karpfen, Schleien, Hechte und Barsche, von denen das Wasser vorher gewimmelt hatte, verschwunden waren, sich beim nächsten Regenguß aber wieder lebend zeigten. Sie hatten sich in der Zwischenzeit alle im Schlamm vergraben. Würde man solches auch für den einstigen Lebacher Süßwassersee annehmen, so brauchte man keine Wartezeit für die Sedimentierung neuen Schlammes. Und gleichzeitig würden sich damit auch lokale Ansammlungen der Knollen erklären können. Denn Buchanan sah, wie die Fische frühzeitig jene Gegenden verließen, wo härterer Sand- und Mergelgrund vorhanden war, und daß sie weicheres Bodenmaterial aufsuchten. Ferner war für lokale Ansammlungen der Fische noch der Umstand maßgebend, daß sie sich nach jenen Orten zogen, wo sich am längsten Wasserreste hielten. Aber so verlockend eine solche Erklärung, welche sich auf Beobachtungen von G. Antipa[2]) im Donaudelta stützen könnte, sein würde, so ist sie doch unwahrscheinlich, weil nach den Erfahrungen der Anthropologen und anderer sich die Spuren der Einschlupflöcher kaum so vollkommen verwischen würden, wie es hier der Fall sein müßte. Man wird also zur ersteren Erklärung zurückgreifen müssen. Diese Entscheidung ist deshalb wichtig, weil damit die Annahme notwendig wird, daß sich der Kadaver eine Zeitlang ohne oxydativen Abbau erhielt. Es mußte also am Ort ihrer Ablagerung ziemlicher Sauerstoffmangel herrschen. — Daß die Verkittung andererseits vor der Druckschieferung des Tons erfolgt sein mußte, ergibt sich daraus, daß der Inhalt der Knolle wegen der geringeren Beweglichkeit der richtfähigen Teilchen darin die Schieferung nicht mit erlitten hat. Wie so manche andere festere Körper haben

[1]) J. Y. Buchanan, Nature 88, 107 (1911).
[2]) Gr. Antipa, Die Biologie des Donaudeltas (Jena 1911).

Digitized by Google

sie vielmehr sogar Schieferungsschatten in die Umgebung werfen können.

Bei der Wahrscheinlichkeit eines zeitweisen Sauerstoffmangels ist es leicht möglich, daß die organische Substanz des Kadavers reduzierend auf Sulfate der Umgebung gewirkt habe. Aus der Perspektive der organischen Substanz betrachtet würde das heißen, daß sie sich auf Kosten des Sauerstoffs der Schwefelsäure oxydiert habe. Dabei waren Schwefelverbindungen entstanden. Entweder erfolgte dann ein Umsatz der letzteren mit Eisenverbindungen, oder das, was reduziert wurde, war von vornherein schwefelsaures Eisenoxydul und Schwefeleisen wäre daraus direkt entstanden.

Es wurde im zweiten Kapitel darauf hingewiesen, daß Eiweiß wegen der Größe seines Moleküls nur außerordentlich langsam diffusibel ist. Andere Substanzen des Kadavers, wie die leimgebenden, sind praktisch ohne die geringste Diffusionsfähigkeit. Da nun in der Tonlage auch eine Fortbewegung durch Fließen ausgeschlossen ist, wird nur das diffusible Eisensulfat zur organischen Substanz gelangen, nicht umgekehrt die organische Substanz sich wegbewegen können.

Versuch IXX, welcher dieses Prinzip illustrieren kann, möge hier noch eingeschaltet werden: Man wasche ein Chlorsilberpräparat, wie es z. B. bei Versuch XV entstanden ist, gründlich in Wasser, so daß alles überschüssige Chlornatrium entfernt wird. Dann bestreiche man die Gallertschicht in einigem Abstand vom Chlorsilberkreis mit Jodkaliumlösung. Das Jodsalz sucht sich gleichmäßig durch Diffusion zu verteilen, gelangt dabei auch zum Chlorsilber, wird hier durch Bildung von Jodsilber in die unlösliche Form übergeführt und so gelangt allmählich durch Nachdiffusion so viel davon dorthin, bis der ganze ursprüngliche Chlorsilberkreis aus Jodsilber besteht. Man erhält hierdurch nebenbei auch einen Einblick in die Physik jener Vorgänge, welche in der unbelebten und belebten Natur die Ansammlung einiger Stoffe an bestimmten Orten ermöglichen. Gerade das Jod kommt gewöhnlich nur in sehr großer Verdünnung vor. Und dennoch findet man es im Ausgehenden mancher Silbererzgänge in erheblichen Mengen angehäuft.

Der springende Punkt für das, was hier in Betracht kommt, ist der, daß das Jodsilber jetzt genau die Lokalisation hat, welche vorher das Chlorsilber besaß. Denn letzteres hat sich wegen seiner Unlöslichkeit natürlich nicht von seinem Platz bewegt. So könnte auch bei den Lebacher Prozessen an Stelle der organischen Substanzen Pyrit ab-

Digitized by Google

gelagert werden. Man könnte also sagen, daß letzterer nach dem Kadaver eine Pseudomorphose bilde, wenn man diesen Ausdruck wirklich so weit dehnen darf. Von einem Abrundungsbestreben und seitlicher Verkittung ist hier jedenfalls noch nichts zu bemerken.

Ein Blick in eine Petrefaktensammlung bestätigt zwar, daß ein Ersatz des Organischen durch Schwefeleisen und andere Schwefelmetalle möglich sei. Die folgenden Angaben aus der geochemischen Literatur mögen aber noch zu der Gewißheit darüber beitragen, daß es sich hierbei wenigstens großenteils um Reduktionsvorgänge und nicht etwa nur um Ausfüllungspseudomorphosen handelt. Diese spezielle Angelegenheit hat deshalb nebenbei eine etwas allgemeinere Bedeutung für die geologische Diffusionslehre, weil sich hierbei der Entstehungschemismus von Gebilden erklärt, die später als Diffusionszentren wirksam werden können.

J. Roth[1]) operierte schon 1844 mit dieser Vorstellung. Er schrieb: „In den Steinkohlen, in der Kreide usw., wo nur immer organische Reste mit Lösungen von schwefelsaurem Eisenoxydul zusammenkommen, entstand durch die Zersetzung der organischen Reste und eine langsame Verbrennung ihres Kohlenstoffs und Wasserstoffs auf Kosten des Sauerstoffs vom Eisensalz eine Bildung von Schwefelkies, dessen Teile sich da anlegten, wo sie reduziert worden waren. Besaßen nun die organischen Substanzen kugelige, oder der Kugel nahestehende Gestalten, so nahm natürlich der Kies diese Form mehr oder weniger genau an, wie sich das an einer großen Menge Korallen des Kreidegebirges mit Bestimmtheit nachweisen läßt. Daher findet man auch nicht selten im Innern solcher Schwefelkieskugeln noch organische Substanz, wenn nämlich der gebildete Kies den Körper so vollständig umhüllte, daß ein weiterer Zutritt des schwefelsauren Oxyduls unmöglich wird. Schwefelkieskugeln aus der Braunkohle von Altenburg haben nicht selten einen Kern von Retinit, Produkt der unvollständigen Zersetzung der organischen Substanz, deren sämtlicher Kohlenstoff und Wasserstoff sich nicht zu oxydieren vermochte." Bischoff[2]) beschrieb einige Jahre später einen sehr wichtigen Versuch: Er versetzte ein Mineralwasser, welches Eisensalze und Sulfat gelöst enthielt, mit Zucker und ließ die Krüge mehrere Jahre luftdicht verschlossen stehen. Bei ihrem Öffnen zeigten sie Schwefelwasserstoffgeruch und einen schwarzen Bodensatz, der zum Teil aus Eisenbisulfid bestand.

[1]) J. Roth, Die Kugelformen im Mineralreich (Dresden 1844).
[2]) G. Bischoff, Lehrb. d. chem. u. phys. Geologie 1, 921 (1847).

Digitized by Google

Hier hatte also eine organische Substanz ein Sulfat reduziert, welches nicht in ihr enthalten gewesen war.

W. Feld[1]) bezweifelt allerdings auf Grund seiner neuen Versuche, ob sich sofort Eisenkies (FeS_2) gebildet habe. Er hält es für wahrscheinlicher, daß die Hauptmasse zuerst Eisenmonosulfid gewesen sei, welches sich bei der bakteriologischen Untersuchung von Wässern häufiger zeigt. Vielleicht kommt es hierbei nur auf den mehr oder weniger vollkommenen Luftabschluß an. Die Frage ist hier jedenfalls nicht von prinzipieller Bedeutung, da Feld selber feststellen konnte, daß Eisenmonosulfid bei Gegenwart von überschüssigem Schwefel oder von Schwefel abgebenden Substanzen in schwach sauren oder neutralen Lösungen sehr leicht in Eisenbisulfid übergehen könne. Deshalb bestätigte er auch Bischoffs Forderung, „jeden Eisenkies, er mag vorkommen, wo er will, für eine sekundäre, und zwar für eine Bildung auf nassem Wege zu halten". Er erweiterte diesen Satz wie folgt: „Überall, wo eisenhaltige Wasser mit nicht basischen reduzierenden und Schwefel abgebenden Mitteln, oder eisenhaltige, nicht basische Gesteine mit Wässern zusammenkommen, welche reduzierende und Schwefel abgebende Substanzen enthalten, muß Eisenbisulfid entstehen, d. h. alle Bedingungen zur Bildung von Pyritlagern sind damit gegeben." — Jedenfalls ist diese Entstehungsart wahrscheinlicher als jene nach den Formeln: $Fe_2(SO_4)_3 + H_2S + S = H_2SO_4 + 2\,FeSO_4 + S_2$ und $FeSO_4 + H_2S + S = FeS_2 + H_2SO_4$, welche E. T. Allen[2]) aufgestellt hat. Nebenbei sei bemerkt, daß R. Wegscheider[3]) selbst einige Sodavorkommen in der Natur auf ähnliche biologische Reduktionen zurückzuführen versucht hat. Er rechnet nämlich damit, daß in den ägyptischen Natronseen zuerst schwefelsaures Natron in Schwefelnatrium übergeführt wurde, und dann letzteres durch die Kohlensäure der Atmosphäre in Soda.

Gegen die Theorie der Schwefeleisenbildung durch die reduzierende Wirkung organischer Substanzen auf Sulfate wurde einmal der Einwand gemacht, daß trotz der Anwesenheit der Grubenhölzer in Bergwerken keine Neuentstehung von Schwefeleisen beobachtet werde. Es wurde dabei vergessen, daß ein wichtiger Faktor hier fehlte, nämlich der Sauerstoffabschluß. — Unter natürlichen Bedingungen wird letzterer zweifellos vielfach dadurch begünstigt, daß spätere Sedimentationen

---

[1]) W. Feld, Zeitschr. f. angew. Chem. **24**, 97 (1911).
[2]) E. T. Allen, American Chem. Soc., 10. März 1911.
[3]) R. Wegscheider, Verein Österr. Chem., Wien 2. Dez. 1911.

Digitized by Google

eine Decke über jenen Orten bilden. H. Potonié[1]) hat darauf z. B. bei Gelegenheit der Neubildung einer Insel im Oegelsee hingewiesen, deren hauptsächlich aus Sapropelit bestehende Masse „absolut schwarz durch einfach Schwefeleisen" war, der sich bei der Oxydation an der Luft gelbbraun färbte. Aber die Diffusionsphysik braucht auch hier durchaus nicht mit körperlichen Membranen zu rechnen. Und sie kann es vielfach auch gar nicht, da Decken aus feuchtem Sand, Ton usw. ja nur ein rasches Zufließen von sauerstoffhaltigem Wasser verhindern, nicht aber den langsamen Zutritt durch Eindiffundieren des Sauerstoffs unmöglich machen. Fehlt in einem Gewässer die starke Durcheinanderwirbelung der Massen durch Strömung, so kann der Sauerstoffabschluß in der Tiefe vielmehr rein dynamisch bedingt sein. Man brauchte dabei nur mit membranoiden Effekten, nicht aber mit materiellen Membranen zu rechnen. Denn wenn vom Grunde des Gewässers aus oxydable Substanzen, seien es nun organische Substanzen selbst oder seien es Sulfide oder andere Produkte ihrer reduzierenden Wirkungen, nach oben diffundieren, so kann der von oben kommende Sauerstoff nur bis zu einer ganz bestimmten Grenze vordringen; bis dorthin nämlich, wo er noch im Überschuß, noch nicht ganz durch Oxydation verbraucht ist. F. Drevermann konnte deshalb mit Recht bei der Besprechung der Entstehung der Holzmadener Jurapetrefakten einen Vergleich mit den Pollen an der Westküste Skandinaviens durchführen, mit Seen, die durch eine Barriere vom Meer getrennt sind, und wo die Wasserzufuhr vom Meere aus nur im Frühjahr das Wasser bis in tiefe Schichten durch neues zu ersetzen vermag, während im übrigen Teil des Jahres der Schwefelwasserstoff von den Zersetzungen am Grunde immer höher steigen und oft die oben betriebene Austernzucht gefährden kann. Für das Schwarze Meer gilt in vergrößertem Maßstabe das gleiche. Kommt noch hinzu, daß der Faulschlamm bis zu beträchtlichen Höhen aufsteigt und infolge seiner breiigen Beschaffenheit in diesen Gegenden ausschließlich eine Bewegung der Materie durch Diffusion gestattet, so wird der Effekt natürlich noch gesteigert. Jedenfalls ist es unnötig, mit E. Philippi[2]) aus der größeren Verbreitung sulfidischer Metallverbindungen in älteren Sedimenten die Theorie abzuleiten, daß die Sauerstoffzufuhr zu den mesozoischen und älteren Ozeanen eine prinzipiell andere gewesen sei als die heutige. Denn mit der Annahme eines reicheren Organismenlebens und eines

[1]) H. Potonié, Naturwiss. Wochenschr., N. F. **10**, 650 (1911).
[2]) E. Philippi, Zeitschr. d. Dtsch. Geol. Ges. **60**, 346 (1908).

Digitized by Google

zeitweiligen Stagnierens der Gewässer kommt man zum gleichen Resultat. — Daß die im Meere enthaltene organische Materie genüge, um sehr große Sulfiderzlager entstehen zu lassen, geht z. B. aus einer Angabe von O. Aschan[1]) hervor, welcher feststellte, daß jährlich allein von den finnischen Flüssen der Ostsee 1400000000 kg lösliche Humusstoffe zugeführt werden. Und auch J. Murray und G. V. Lee[2]) fanden bei der Untersuchung der Grundproben aus dem Pazifischen Ozean, welche A. Agassiz 1900 weit ab von der Küste von Mittelamerika im Gebiet des Globigerinenschlamms gesammelt hatte, ganz erstaunlich große Mengen von in Zersetzung begriffenen kontinentalen pflanzlichen Resten. Weiteres Material hierüber ist besonders in jenen Arbeiten von A. Pütter[3]) zu finden, welche seine Theorie von einer diffusionsartigen Ernährung vieler niederen Organismen begründen sollen.

In den Lebacher Schiefern macht sich die Nachwirkung einer allgemein fein verteilten organischen Materie, welche ehemals doch gewiß neben den größeren Kadavern vorhanden war, kaum bemerkbar. Es ist deshalb sehr wahrscheinlich, daß ein größerer Teil des Schwefeleisens, welches in der Umgebung der größeren Massen naszierte, sich auf dem Diffusionswege nach dort begab und so deren autogene Bildung noch verstärkte. Es würden also nebenbei noch Keimwirkungen jener Art vorgekommen sein, wie sie im vierten Kapitel von den Kristallisationen beschrieben worden sind. Entweder war es hierbei überhaupt nicht zur Niederschlagsbildung des ringsum naszierenden Schwefeleisens am Entstehungsort gekommen, indem dasselbe als übersättigte Lösung in dem tonigen Milieu gleich zum benachbarten größeren Keim wanderte, oder letzterer vergrößerte sich nach dem Ostwaldschen Gesetz auf Kosten des doch einmal abgelagerten, aber dann intermediär wieder diffusibel gewordenen kleineren. — Auf diese Weise würden sich allgemein jene Schwierigkeiten in der Erklärung beheben lassen, welche K. Andrée[4]) aufstießen, als er bei der Besprechung der Konkretionsentstehungen sagte: „Bei diesem Vorgange ist am schwersten die erste Ausscheidung des betreffenden Stoffes zu deuten; und wir müssen gestehen, daß wir bisher darüber kaum unterrichtet sind, weshalb in dem einen Sediment Konkretionen entstehen, in den anderen von ähnlicher Beschaffenheit aber nicht,

[1]) O. Aschan, Zeitschr. f. prakt. Geol. **15**, 56 (1907).

[2]) J. Murray und G. V. Lee, Mem. Mus. Comp. Zool., Harvard College **38**, 1 (1909).

[3]) A. Pütter, Pflügers Arch. **137**, 595 (1911).

[4]) K. Andrée, Geol. Rundschau **2**, 61, 117 (1911).

Digitized by Google

oder weshalb einmal um viele enggescharte Zentren kleinste Zusammenballungen sich bilden, während ein anderes Mal große, weit entfernt voneinander liegende Knollen entstehen."

Im Gegensatz zu den Lebacher Knollen sind viele andere Konkretionen und Petrefakten bis heute auf dieser Eisenkiesstufe stehen geblieben. Es seien nur erwähnt die ebenfalls durch die Verwesung organischer Substanz veranlaßten Eisenkiesablagerungen, welche J. M. van Bemmelen[1]) in den Diatomeenschalen des alluvialen holländischen Schlickbodens fand, ferner die von W. Deecke[2]) beschriebenen Diatomeenkieskerne im paläocänen Ton von Greifswald und die L. Rhumblerschen[3]) Eisenkiesablagerungen im verwesenden Weichkörper von Foraminiferen. Dagegen haben die Vorstufen der Lebacher Knollen wahrscheinlich lange Zeit nach ihrer Entstehung weitere Umwandlungen erfahren. Und bei diesen erfolgte dann erst die Verkittung der nächsten Umgebung. Vorher waren es Orte gewesen, zu welchen das Eisen von ringsum hinzog. Jetzt folgt auf die Assimilation eine Dissimilation. Sie werden zu Mittelpunkten einer zentrifugalen Diffusion.

Es geschieht dies, wenn der betreffende Horizont wieder in die Oxydationszone gelangt. Das Schwefeleisen wird zu Eisenvitriol oxydiert, und dieser leicht lösliche Stoff diffundiert nun nach allen Seiten. Hierbei reagiert es mit Carbonaten, welche in der Umgebung vorhanden sind, und es entstehen jene Abrundungen der Diffusionszone, welche in den beiden letzten Versuchen demonstriert wurden. Das entstehende kohlensaure Eisenoxydul verkittet den Ton nach den Seiten, nach oben und nach unten.

Im Prinzip ist die Lebacher Knolle nun fertig. Später, besonders wenn sie aus dem zerbröckelnden umgebenden Schiefer herausgewittert ist, kann sie allerdings noch die bekannten Umsetzungen jedes Eisenspat enthaltenden Gesteins durchmachen. Man findet dann auch die Peripherie meist mehr oder weniger tief in Brauneisen umgewandelt, während der Kern noch unzersetzter Spat ist. Dadurch erhalten die Knollen den Eindruck von sphärischen Gebilden.

Mit ihrer hauptsächlichen Struktur dürfte ihre häufig angewandte Benennung als Sphärosiderite aber auf keinen Fall in Zusammenhang gebracht werden. Denn bei dieser handelt es sich um die durch Sedi-

[1]) J. M. van Bemmelen, Bydragen tot de Kennis van den Alluvialen Bodem in Nederland, Amsterdam 1886.

[2]) W. Deecke, Monatsber. d. Dtsch. geol. Ges. 59, 254 (1907).

[3]) L. Rhumbler, Zeitschr. f. wiss. Zool. 57, 573 (1894).

Digitized by Google

mentation des Tons entstandene Schichtung. Denn man kann ja bekanntlich die Gebilde in platte Scheiben spalten. Ein zuweilen zu beobachtendes schwaches Abweichen der randlichen Partien dieser Ebene dürfte schon bei der Sedimentation oder später bei der Einwirkung des Druckes zustande gekommen sein, welcher die Schieferung der Hauptmasse des Tons herbeiführte.

Für die Theorie der Diffusionszentrenbildung im allgemeinen ist der Umstand nicht uninteressant, daß so lokal eine ziemlich hohe Konzentration des Diffundierenden (hier des schwefelsauren Eisenoxyduls) zustande kommen kann. — Daß unter anderen Umständen dieser Prozeß große Dimensionen erreichen und außerordentliche Wirkungen hervorbringen kann, scheint sich beim Culebradurchstich des Panamakanals gezeigt zu haben. Die ganz ungewöhnliche Temperaturerhöhung wurde nämlich von den dortigen Geologen auf Pyritoxydationen im Boden zurückgeführt.

Man könnte meinen, daß sich die zweite Phase dieser Knollenbildung auch immer dann in der Umgebung der so häufig eingesprengten Schwefelkiesteilchen beobachten lassen müsse, wenn Marmore, Dachschiefer oder andere Gesteine aus ihrer natürlichen Umgebung herausgelöst und bei der Benutzung als Bausteine einer energischen Einwirkung der Atmosphärilien ausgesetzt werden. Aber hierbei geht gewöhnlich die Reaktion zu rasch und dabei zugleich bis zu der allerletzten Phase vor sich. Es bildet sich bei dieser Überrumpelung häufig schon am Ort des vermuteten Diffusionszentrums Brauneisen und dies bleibt natürlich als unlöslicher Körper dort liegen. Hat aber das Eisensulfat wirklich einige Existenzzeit, so sind auch tatsächlich die Wirkungen desselben in seiner Diffusionszone vielfach zu bemerken. Auf seine Wirkungen als Sauerstoffüberträger, welche derjenigen nicht ganz unähnlich ist, welche das Eisen im Blut ausübt, hat besonders G. Cosyns[1]) aufmerksam gemacht. Sie betrifft die katalytische Oxydation des die Schiefer schwarz färbenden Kohlenstoffs. Der Schiefer bleicht bei dieser kalten Verbrennung des Kohlenstoffs aus. Aber auch die Oxydation des Pyrits selbst wird gefördert, wenn das schwefelsaure Eisenoxydul durch weitere Sauerstoffaufnahme in schwefelsaures Eisenoxyd übergegangen ist. Denn letzteres vermag Pyrit etwas zu lösen. Dabei bildet sich wieder schwefelsaures Eisenoxydul, welches weiter Sauerstoff aufnimmt usw. Gleichzeitig wirkt nach Cosyns freigewordene Schwefelsäure auch auf die eigentliche Gesteinssubstanz selbst.

[1]) G. Cosyns, Bull. Soc. Belg. Géol. 21, 325 (1911).

Digitized by Google

Die untersuchten belgischen Devonschiefer bestehen hauptsächlich aus Sericit, anderen Glimmern und wasserhaltigen Aluminiumsilicaten. Es entstehen mit der Tonerde verschiedene wasserhaltige Aluminium sulfate.

Die Besprechung der schaligen Verwitterung einiger Gesteine wird Anlaß sein zu zeigen, daß derartige Umwandlungen, sobald man sie nicht nur oberflächlich, sondern auch in der Tiefe der Gesteinsstücke verfolgt, sich in jener Weise scharf lokalisiert finden können, wie dies für den Fortschritt durch Diffusion charakteristisch ist.

Die Lebacher Form ist ein Mittelding zwischen zwei Extremen. Unter etwas veränderten Verhältnissen hätte sich die weitere Entwicklung der Vorstufen mehr nach dem einen oder anderen hinneigen können. Beim Vorliegen des einen Extrems hätte das naszierende schwefelsaure Eisenoxydul in der Umgebung kein Fällungsmittel gefunden und hätte sich ohne Aufenthalt immer weiter ringsum verbreitet. Die Konkretionen wären verschwunden. Wäre dagegen ein sehr großer Überschuß an einem — wenigstens intermediär gelösten — Fällungsmittel vorhanden gewesen und wäre die Eisenvitriolbildung nur sehr langsam erfolgt, so war Gelegenheit zum Eintritt der anderen Möglichkeit, die mit dem Hinweis auf die Pyritverwitterung in Bausteinen schon angedeutet wurde. Es wäre kaum etwas in der Umgebung verkittet worden. Die Knollen hätten fast ihre ursprüngliche Form behalten. Um derartige Pseudomorphosen von Eisenoxyd, selbst von gediegenem Eisen nach Eisenkiesknollen handelte es sich wohl auch bei den Eisenoxydknollen von Kleinrheinfeld bei Schweinfurt und dem Dettelbacher Eisen, welches J. Beckenkamp[1]) beschrieben hat.

In dem einen Extrem war die Diffusion zu wenig behindert, in dem anderen allzusehr.

VII.

Sekundäre Teufenunterschiede der Erzlagerstätten.

Bei den verhältnismäßig kleinen Dimensionen, in welchen sich die zuvor beschriebenen Vorgänge abspielen, war es nicht schwer, sich in die Vorstellung hineinzuleben, daß trotz ihrer Langsamkeit Diffusionen bei der lokalen Ansammlung von vorher ziemlich gleichmäßig verteilten Eisenverbindungen beteiligt sein könnten. Und der Umstand, daß man

[1]) J. Beckenkamp, Sitzungsbericht Phys.-Med. Ges. Würzburg 1907, 32.

Digitized by Google

bei der Annahme eines alleinigen Stofftransports durch Fließendes schwerlich Auskunft darüber geben könnte, wie die eigenartige Struktur sich ausgebildet hat, erlaubt sogar eine starke Bevorzugung der Diffusionstheorie.

Direkt gewagt scheint es dagegen im ersten Augenblick, wenn nur eine tastende Frage gestellt wird, ob man überhaupt an die Mitwirkung von Diffusionen denken dürfe, wenn es sich um das Zustandekommen von so erheblichen und weitausgedehnten Anreicherungen und andererseits Verarmungen handelt, wie sie die sekundären Teufenunterschiede der Erzlagerstätten charakterisieren. Leugnen kann man ja natürlich auch hier die Diffusionen an sich nicht. Denn sie finden in geeigneten Medien überall statt, wenn auch noch soviel Fluß daneben ist. Kommen ihre Wirkungen aber in quantitativer Beziehung neben denen in Betracht, welche das Fließende hervorbringt?

Da scheint es allerdings zunächst, als könne nur ein reines Nein die Antwort sein.

Denn es genügt anscheinend, wenn man diese entschiedene Negation durch einen Hinweis auf einige Zahlen bekräftigt, welche den Mineralgehalt fließender Grubenwässer angeben. So flossen z. B. nach einer Mitteilung von A. Frenzel[1]) aus dem Mundloch des Rotschönberger Stollens bei Freiberg 500 l Grubenwasser in der Sekunde aus. Diese enthielten im Liter allein an gelösten Eisenverbindungen so viel, wie 9,5 mg Eisenoxyd entsprechen. Daraus berechnet sich, daß auf diesem Weg jährlich 146000 kg Eisenoxyd und daneben noch 175000 kg Zinkoxyd und fast sechsmal soviel Kalk das Erzlager verlassen. — Was kann daneben die kümmerliche Diffusion noch ausrichten!

Diese Resignation wäre berechtigt, wenn man sähe, daß dieses rasche Strömen eine weitere Ausbildung jener Struktur beförderte, welche man als normalen eisernen Hut, als normale Zementationszone usw. bezeichnet.

Was jener Abbau schafft, ist aber in Wirklichkeit etwas ganz anderes als eine Vergrößerung jener Zonen, welche der Oberfläche des Ausgehenden annähernd parallel zu laufen pflegen. Für letzteres kann jedenfalls etwas, was so unregelmäßig arbeitet, schwerlich verantwortlich gemacht werden.

Außerdem muß man bedenken, daß die Ausbildung der sekundären Teufenunterschiede normalerweise nicht mit einer solch enormen Materialwegfuhr verbunden gewesen sein kann. Denn wenn diese Vorgänge

[1]) A. Frenzel, Jahrb. f. d. B. u. H. im Kgr. Sachsen. 1885.

Digitized by Google

durch geologische Zeiten hindurch angedauert hätten, so wäre gewiß das Erzlager längst ausgelaugt. Aber man darf auch überhaupt nicht an eine einfache Übertragung dieser Verhältnisse auf frühere Zeiten rechnen. Denn zum guten Teil schafft das Eintreiben der Stollen in das Erzlager die Möglichkeit zum Vordringen jener Mengen von Sauerstoff, welche nötig sind, um durch Oxydation von tiefergelegenen sulfidischen Erzen jene 1500 Tonnen Schwefelsäure zu schaffen, welche nach A. Frenzel jährlich in dem erwähnten Grubenwasser abfließen.

Die normalen sekundären Teufenunterschiede scheinen sich auch ohne ein Fließen ausbilden zu können. Allerdings scheint noch ein anderes Moment der Ausbildung von annähernd reinen Diffusionen sehr ungünstig zu sein. Es ist die stark poröse, zuweilen schlackenähnliche Form des eisernen Hutes, die man in unserem Klima zu sehen gewohnt ist. Aber hier darf man nicht aus dem Gealterten auf das Werdende schließen. Geht nämlich das aus Sulfiden entstandene schwefelsaure Eisenoxydul bei Sauerstoffzutritt nach der Gleichung

$$12\,FeSO_4 + 6\,O + 6\,H_2O = 4\,Fe_2(SO_4)_3 + 4\,Fe(OH)_3$$

teilweise in Eisenhydroxyd über oder bildet sich letzteres aus gelöstem Eisencarbonat, so ist der Niederschlag eine sehr voluminöse Masse, welche stark porenverstopfend wirken muß. Dort, wo der eiserne Hut durch Apposition oder durch Intussuszeption in den bereits ausgebildeten Lagen noch im Wachstum begriffen ist, kann man also eine Ausschaltung des Fließens erwarten. Hier bilden sich die von F. Cornu[1]) beschriebenen gelartigen Körper in der Oxydationszone der Erzlagerstätten aus. Die poröse Form kommt erst sekundär einerseits dadurch zustande, daß die aus zusammengesetzten Gängen gleichzeitig gebildeten anderen Zersetzungsprodukte bei der weiteren Verwitterung wieder herausgelöst werden, andererseits auch dadurch, daß die Moleküle der Eisenverbindung unter Wasserverlust dichter zusammentreten. Dieser Wasserverlust braucht nicht, wie dies besonders von H. Stremme[2]) gezeigt worden ist, eine Austrocknung als Ursache zu haben, sondern er kann auch in einem sehr feuchten Milieu, und bei höherem Salzgehalt direkt unter Wasser erfolgen. Ähnlich wie beim trocknenden Schlamm kann der Übergang, welcher vom Eisenhydroxydgel schließlich zum Eisenoxyd führt, eine Innenschrumpfung zur Folge haben. Und dabei bilden sich natürlich wieder Poren. Die gereifte Form des eisernen Hutes muß man aber bei dieser Betrachtung außer acht lassen. Daß

[1]) F. Cornu, Zeitschr. f. prakt. Geol. **1909**, 81. — Centr. f. Min. usw. **1909**, 324.
[2]) H. Stremme, Zeitschr. f. prakt. Geol. **18**, 18 (1910).

Digitized by Google

tatsächlich Eisenablagerung in Form von Membranen entstehen können, welche ein wirkliches Durchflossenwerden unmöglich machen, das sieht man sehr deutlich an den auf ähnliche Weise zustande kommenden Ortsteinen.

Schon dann, wenn man es nur mit Eisen zu tun hat, wird der Chemismus je nach den verschiedenen Verhältnissen ein verschiedener. Aus Markasit oder Pyrit wird durch Zutritt von Sauerstoff am Ausgehenden erst schwefelsaures Eisenoxydul gebildet. Dies diffundiert (wenn man hier das Fließen außer acht läßt) nach allen Seiten. Auf dem Weg nach oben trifft es mit weiterem Sauerstoff zusammen. Das Eisenhydroxyd bleibt am Entstehungsort liegen. Das gleichzeitig sich bildende neutrale schwefelsaure Eisenoxyd diffundiert wieder nach allen Seiten und trifft auf seinem Weg nach unten auf Schwefeleisen. Es löst dies unter Bildung von schwefelsaurem Eisenoxydul, das von neuem auf die Wanderschaft geht und das gleiche erlebt. Das aufwärts diffundierende Eisenvitriol hindert also die direkte Zudiffusion von freiem Sauerstoff zum Schwefeleisen. Dessen Oxydation wird vielmehr vermittelt durch die Diffusion des schwefelsauren Eisenoxyds. Gäbe es nicht dieses intermediäre Diffusibelsein, so würde das Brauneisen und Eisenoxyd keine Ansammlung, keine Zementationszone bilden, sondern es würde eine vollkommene Pseudomorphose nach dem Sulfiderzlager darstellen.

War das Ausgangsmaterial kohlensaures Eisenoxydul, so muß man als Lösemittel die zudiffundierende Kohlensäure der Atmosphäre annehmen.

Die Beteiligung der Diffusion hierbei wird eindeutiger, wenn man sich anfangs einmal ein Beispiel wählt, bei welchem ein grobes Fließen von Gewässern möglichst ausgeschaltet ist; wenn es sich dabei auch nicht gerade um die Geschehnisse in einem Erzlager in bergmännischem Sinn handelt. R. Lang[1]) hat ein solches bei Gelegenheit eines Versuchs beschrieben, eine neue Einteilung nichtmetamorpher Sedimente in Tiefenzonen nach der Ausbildung ihrer Eisen- und Aluminiummineralien zu schaffen. Es betrifft die kaolinitführenden Werksteine des schwäbischen Stubensandsteins. Ursprünglich enthielten diese ihr Eisen in ziemlich gleichmäßiger Verteilung. Es steckte in dreiwertiger Form in den Feldspaten des Gesteins. Dadurch, daß später von der Oberfläche her die Atmosphärilien einwirkten, wurde eine starke Ungleichmäßigkeit im Eisengehalt der einzelnen Stellen herbeigeführt.

[1]) R. Lang, Centr. f. Min., Geol. usw. **1910**, 69.

Digitized by Google

Zunächst war die Kohlensäure tätig. Sie kaolinisierte den Feldspat. Gleichzeitig ging deren Eisen in kohlensaures Eisenoxydul über. Lang betont mit Recht, daß für den letzteren Vorgang die Annahme einer reduzierend wirkenden Materie nötig sei. Denn das Eisen war vorher im Feldspat hauptsächlich in dreiwertiger Form vorhanden. Er rechnet deshalb damit, daß gleichzeitig mit der Kohlensäure auch Humuslösungen eindrangen. Das Eisencarbonat soll sich nach Lang zunächst wieder in ziemlich gleichmäßiger Verteilung in den kleinen Hohlräumen abgelagert haben.

In diesem Sandstein, dessen Poren durch Siderit gedichtet sind, und in welchem ein Fließen ausgeschlossen ist, beginnt später die oxydative Verwitterung. Sie führt zu einer Struktur, welche derjenigen des Ausgehenden von Sideritlagerstätten vollkommen entspricht.

Zu oberst liegt die eigentliche Oxydationszone. Lang findet darin Rostflecken, die durch Brauneisen bedingt sind. In einer Tiefe von 1 bis 2 m unter der Bodenoberfläche, oft auch tiefer, liegt die Zone von dem, was die Arbeiter Eisenstein nennen. Sie ist so fest, daß sie in den Werksteinbrüchen nicht verwendet wird. Lang bezeichnet sie wegen ihrer Sideritanreicherung direkt als Zementationszone. Der Chemismus ihrer Bildung ist hier von geringerem Interesse als die Tatsache, daß überhaupt ohne ein direktes Fließen eine den ausgehenden Sideritlagerstätten vollkommen entsprechende Struktur zustande kommen kann. En miniature läßt sich dasselbe auch in allseitiger Ausbildung bei der Verwitterung von einzelnen Blöcken vieler anderer Gesteine beobachten.

Von den Fällungsmitteln der Eisensalze, welche hier in Betracht kommen, wurde bisher nur der Sauerstoff erwähnt, welcher zu Brauneisen führt. Eine zweite Reaktion der Eisensulfate, nämlich diejenige mit anwesendem kohlensaurem Kalk oder mit Dolomit soll erst bei Gelegenheit einer Besprechung der Entstehung gewisser Erzablagerungen erörtert werden. Es kommt ferner noch in Betracht die organische Substanz, welche sowohl in vielen Schwefeleisen- wie auch Eisencarbonatlagerstätten enthalten ist. Wie bei dem Versuch mit einer Eischale und Eisenchlorid erwähnt wurde, braucht man dann, wenn man mit einer hydrolytischen Spaltung in der Eisensalzlösung rechnen darf, nicht unbedingt anzunehmen, daß der wesentliche chemische Vorgang sich dort abspiele, wo die Fällung des Eisenhydroxyds erfolgt. — Auch die Niederschlagsbildung aus dem durch Kohlensäureüberschuß gelösten Eisencarbonat kann noch verschiedene Gründe haben. Beim Stehen an der Luft würde allein durch das Abdünsten von Kohlensäure schon Siderit ausfallen. So weit unter Tage kann man zwar mit

Digitized by Google

einem solchen Abdünsten nicht rechnen. Aber wohl könnte man unter gewissen Umständen ein Wegdiffundieren der Kohlensäure in Betracht ziehen. Die beiden Vorgänge sind übrigens dadurch identisch, daß jenes Abdunsten auch nur ein Diffusionsvorgang ist.

Besonders kompliziert werden natürlich die Verhältnisse, wenn man mit Mischungen rechnet: Wenn Sulfide und Carbonate zugleich vorhanden sind, wenn in der Lagerstätte selbst organische Reste zugegen sind, die bei ihrer reduzierenden Wirkung auf eindringendes Eisensulfat endogene Kohlensäure bilden usw. Aber diese sollen hier nicht alle verfolgt werden.

Würde man annehmen, daß all diese Vorgänge ausschließlich auf dem Diffusionsweg verlaufen, so müßte man mit einem außerordentlich langsamen Fortschritt rechnen. Denn das Eindiffundieren der Atmosphärilien ist ja ein ungemein stark behindertes, da die intermediär gelösten Bestandteile der Erzlagerstätten immer wieder neu gebildet werden und entgegendiffundieren. Und tatsächlich kann man zuweilen auf diese Langsamkeit schließen. So berichtet R. Beck[1]) von der Lagerstätte der nördlichen Hemisphäre, die zur Diluvialzeit vergletschert waren: Das Gletschereis hat hier die Oxydationszone fast gänzlich hinweggepflügt. Eine neue hat inzwischen noch nicht Zeit gehabt, sich in nennenswerter Mächtigkeit zu bilden. Man stößt deshalb hier unter dem Rasen fast unmittelbar auf den normal zusammengesetzten Erzkörper. So tragen die schwedischen Magnetitlager fast gar keine Brauneisensteindecke und die dortigen Blendelager haben keinen Galmeihut. Würde die rasche Wirkung des Fließenden allein von Bedeutung für die Entstehung dieser Gebilde sein, so würde man diese Geringfügigkeit nicht recht verstehen können.

Das andere Extrem darf daneben nicht außer acht gelassen werden. So sieht man z. B. in einem Profil der Sideritlagerstätte des Eisenzecher Zuges bei Siegen die Brauneisenzone an einzelnen Stellen in sehr große Tiefen hinuntergehen. An diesen Stellen machen sich bedeutendere Verwerfungen bemerkbar und die dadurch geschaffenen offenen Bahnen müssen selbstverständlich für das rasche Vorrücken der Oxydation verantwortlich gemacht werden. Direkt daneben findet man aber an tektonisch unveränderten Stellen auch unveränderten Siderit schon in geringer Teufe. Bei diesem waren nur Diffusionsvorgänge tätig. Der Diffusionsstrom geht aber hier nicht allein senkrecht zur Bodenoberfläche, sondern auch von den bereits in Brauneisen umge-

[1]) R. Beck, Lehre von den Erzlagerstätten (Berlin 1901).

Digitized by Google

wandelten Stellen aus. Letztere können sich also ringsum gegen den Siderit durch jene Zementationszonen abgrenzen, welche den Charakter von Niederschlagsmembranen haben.

Achtet man am Ausgehenden der Erzlagerstätten von anderen Metallen nur auf das, was für Diffusionseffekte in Betracht kommt, so findet man zunächst, daß die intermediäre Lösung des Zinksulfids in ganz analoger Weise zustande kommt, wie die des Schwefeleisens. Denn auch hier wirkt das gleichzeitig anwesende schwefelsaure Eisenoxyd als Sauerstoffüberträger nach der Gleichung

$$ZnS + 2Fe_2(SO_4)_3 = ZnSO_4 + 2FeSO_4 + S.$$

Auch hier wird also die Oxydation des Sulfids in der Hauptsache nicht durch freien Sauerstoff bedingt, sondern durch das Hin- und Hergehen des schwefelsauren Eisenoxyduls und -oxyds. Im Gegensatz zum Eisen kommt dagegen hier für die Fällung der eindiffundierende Sauerstoff gar nicht in Betracht. Sie erfolgt vielmehr wie bei der Sideritbildung mit einem nicht diffundierenden Material: mit kohlensaurem Kalk. (Zum Teil ist dieser allerdings als Bicarbonat auch in diffusibler Form vorhanden.) Zinkspat und Gips sind die Resultate. So zeigt das Ausgehende des Beuthener Blendelagers Galmei und Brauneisen. Beide haben sich dort im Verhältnis zur Mächtigkeit des sulfidischen Lagers wesentlich verbreitert. Der Querschnitt durch die Beuthener Mulde zeigt außerdem in einem größeren Abstand vom Ausgehenden schon ein erhebliches Aufsteigen des Zinks in Dolomit. Soweit es durch die Vermittlung des schwefelsauren Eisenoxyds diffusibel gemacht worden war, ist es unter Abbau der Carbonate diffusionsartig vorgedrungen. Es fand weniger Widerstand als das Eisen, weil es nicht gleichzeitig auch gegen den diffusiblen Sauerstoff zu kämpfen hatte. Diese Galmeilager sind wenigstens teilweise so weit vom Ausgehenden entfernt, daß man sie nicht gut allein auf jene Konzentrierungen zurückführen kann, welche eine Folge der natürlichen Abtragung des oberen Teiles des ursprünglichen Blendelagers sind. Das Zink für die Bildung dieses roten Galmeis wird also nicht allein von oben gekommen, sondern auch von der Blende aufgestiegen sein.

Die Entstehung von Cerussit aus Bleiglanz ist im Prinzip die gleiche. Man wird natürlich hier ebenso wie bei den vorher beschriebenen Fällen aufpassen müssen, daß man nicht all das als sekundäre Teufenunterschiede bezeichnet, was vielleicht auch primärer Teufenunterschied sein kann. Oder noch besser ist man überhaupt sehr vorsichtig mit der Benutzung dieser Ausdrücke. Häufig kann nämlich die Umwandlung

Digitized by Google

der Lagerstätte durch die Atmosphärilien mit einer gleichzeitigen lokalen Verstärkung des primären Lagers verbunden sein. Denn die intermediär gebildeten löslichen Sulfate gehen nicht allein in die Carbonate über, sondern sie diffundieren auch jetzt noch teilweise in größere Teufe und gehen wieder in Sulfide über, wenn sie dort noch reduzierende Materie finden. Abbau und Anbau kann also gleichzeitig vor sich gehen, nur sind die Orte, ähnlich wie bei Versuch IX, verschiedene.

Die Umwandlungen der Bleiverbindungen geben zugleich Anlaß, die Bedeutung des Grundwasserstandes für das Zustandekommen der Teufenunterschiede zu berühren: Man rechnet gewöhnlich damit, daß der jetzige oder frühere Grundwasserspiegel identisch sei mit der Grenze der Oxydationszone. So brachte man die Verhältnisse in Brokenhill, besonders die außerordentlich blei- und silberreiche Zementationszone dort, damit in Zusammenhang. In gewisser Hinsicht ist dies berechtigt. Denn oberhalb dieser Zone sind nicht allein die Bedingungen für den Transport des Sauerstoffs durch fließendes, einsickerndes Wasser sehr viel größer, sondern der Sauerstoff dringt hier auch auf dem Diffusionsweg unbehindert vor, weil er sich in einem bereits oxydierten Milieu bewegt. Das Grundwasser kann eine raschere Herbeischaffung der ringsum noch vorhandenen reduzierend wirkenden Medien bedingen und so dem Vordringen des Sauerstoffs in der gleichen Weise ein erhebliches Hindernis entgegensetzen, wie es von den Wirkungen der organischen Materie in den offenen Gewässern geschildert worden ist. Aber man darf, sobald man mit geologischen Zeiten rechnet, eine außerordentliche Langsamkeit des Fortschritts nicht mit einem Stillstand identifizieren. Vielmehr finden auch im Grundwasser ständig direkte Oxydationen statt und ferner solche, welche durch diffundierende Eisenverbindungen und andere Sauerstoffüberträger vermittelt werden.

Während die Überführung in die intermediäre lösliche Form bei den sulfidischen Kupfererzen derjenigen der bisher behandelten Metalle ähnlich ist, werden die Verhältnisse bei der Wiederfällung komplizierter als bei den vorigen. Denn bei der Reaktion des gebildeten Sulfats mit Calciumcarbonat kann nach der Gleichung

$$2CuSO_4 + 2CaCO_3 = Cu_2O + 2CaSO_4 + 2CO_2$$

auch Rotkupfererz entstehen. Ferner ist beim Zusammentreffen mit Eisenvitriol die Reduktion zu Metall möglich. In diesen Formen findet man es denn auch neben dem Carbonat in der Zementationszone an. Für die letztere Verbindung, den Malachit, hat F. Millosevich[1]) eine

[1]) F. Millosevich, Atti R. Ac. dei Linc. Rend. [5] 15, 732 (1906).

Digitized by Google

Synthese durch Diffusion angegeben. Er brachte auf den Boden eines Reagenzrohrs etwas Kupferchlorid, darüber eine 1 cm hohe Lage von Kaolin und hierüber wasserhaltige Soda. Bei der Erwärmung lösten sich die Salze etwas im Kristallwasser, diffundierten gegeneinander und bildeten innerhalb der Kaolinlage Malachit. Bei der Verwendung von etwas freiem Wasser wäre dies natürlich auch ohne Erwärmung möglich gewesen. Zur Erklärung des Malachitvorkommens im Ausgehenden der Erzlagerstätten wird man natürlich mehr mit den Carbonaten der Erdalkalien rechnen müssen. — Während das Eisen durch die fällende Wirkung des Luftsauerstoffs teilweise dauernd an der Oberfläche festgehalten wird, erhalten die einmal abgesetzten sekundären Kupfererze abermals neue Beweglichkeit, wenn die Wirkung der Atmosphärilien am Ausgehenden fortschreitet. Der Malachit ist in 3330 Teilen kohlensäurehaltigem Wasser löslich, und das metallische Kupfer ist ebenso wie Silber, Gold und die entsprechenden Sulfide in dem schwefelsauren Eisenoxyd löslich, welches in seiner Nachbarschaft durch die Oxydation des hinaufdiffundierten Eisenvitriols entstand. Bei ihrer Diffusion treffen diese gelösten Kupfersalze in etwas größerer Tiefe auf das reduzierende schwefelsaure Eisenoxydul und dann auf Pyrit und andere primäre Sulfide, welche wieder eine Fällung des Kupfers herbeiführen. Letztere hat eine Nachdiffusion von oben zur Folge und so tritt an der Oberfläche, im Gegensatz zum Eisen, eine immer größer werdende Verarmung ein. Ein Teil des Kupfervitriols hat natürlich den Umweg über die oberen Regionen überhaupt nicht mitgemacht, sondern ist gleich nach unten diffundiert und dort durch das Pyrit festgelegt worden. Auf diese Weise sammelten sich z. B. jene großen Kupfermengen in der Anreicherungszone von Otavi an, welche P. Krusch[1]) beschrieben hat. Es steigert sich dies um so mehr, je mehr oben dem natürlichen Abbau verfallen ist. Das reduzierende Milieu in der Tiefe, zu dem selbstverständlich auch die organischen Reste gehören, trägt die Hauptschuld daran, daß sich oben nicht alles zerstreute.

Noch mehr als beim Kupfer spielen die reduzierenden Wirkungen bei der Fällung des Silbers eine Rolle. Auch dieses war durch schwefelsaures Eisenoxyd auf seiner primären Lagerstätte angegriffen worden und in Bewegung geraten. Schwefelsaures Eisenoxydul, ferner organische Substanzen, wie die Fossilien des Mansfelder Kupferschiefers fällen es als Metall. Aber noch andere Stoffe, die bei den bisher be-

[1]) P. Krusch, Zeitschr. d. Dtsch. Geol. Ges. **63**, 240 (1911).

Digitized by Google

sprochenen Metallen von geringerer Bedeutung sind, stellen sich einer weiteren Diffusion des Silbersulfats hindernd in den Weg. Es sind dies das Chlornatrium und die anderen Haloide. Da auf einen Teil der Ursachen für die sekundären Teufenunterschiede doch in den Ausführungen über die Bildung der primären Erzlagerstätten zurückgegriffen werden muß, seien hier nur noch die Reaktionen mit diesen Haloiden besprochen. Und zwar deshalb, weil sie einen eindeutigen Beweis für die Beteiligung der Diffusionen beim Zustandekommen der sekundären Teufenunterschiede geben.

A. Moesta[1]) hat im eisernen Hut von chilenischen Silbererzgängen die folgende Anordnung der Hornerze nachgewiesen: Zu oberst liegt Chlorsilber, dann reines Jodsilber. Darunter folgt gediegenes Silber, ferner Silberglanz und Rotgiltigerz. Moesta rechnete mit der Herkunft der Haloide aus dem Meer, welches einst über den Gangausstrichen stand. B. Kosmann[2]) versuchte die Anreicherung an Jod gegenüber Chlor durch die geringere Löslichkeit des Jodsilbers zu erklären. Er nimmt an, daß die geringen Mengen von Alkalijodiden und -bromiden im zutretenden Wasser bei der Reaktion auf die Erzmassen immer zuerst gebunden wurden. Dann erst sei das Chlorid an die Reihe gekommen.

R. Beck[3]) betonte hiergegen, daß damit die von Moesta angegebene Reihenfolge der Hornerzzonen durchaus nicht harmoniere. Und dieser Einwand ist vollkommen berechtigt, wenn in der Weise von Kosmann nur mit versickerndem, also fließendem Salzwasser gerechnet wird und nicht hauptsächlich mit Diffusionen.

Füllt man die untere Hälfte eines Becherglases mit Gelatinegallerte, welche Chlor- und Jodnatrium enthält, und schichtet darüber eine Gelatinegallerte mit einem Gehalt von etwas Silbernitrat (oder auch Silbersulfat), so bildet sich beim Eindiffundieren der Haloide zunächst eine Zone, in welcher Chlor- und Jodsilber gemischt ist. Etwas später rückt von unten ein Überschuß von Chlor- und Jodnatrium in diese Zone. Das letztere verwandelt das Chlorsilber in Jodsilber. Chlornatrium wird frei und beteiligt sich im verstärkten Maß an der Vordiffusion. Es schafft an die Peripherie Chlorsilber, dies wird bald wieder in Jodsilber umgewandelt, und so geht es weiter. Schließlich ist alles Jodnatrium verbraucht und oben bildet sich nur neues Chlorsilber. In den unteren Partien fehlt dies dagegen vollkommen. —

[1]) F. A. Moesta, Über das Vorkommen der Chlor-, Brom- und Jodverbindungen des Silbers (Marburg 1870).

[2]) B. Kosmann, Leopoldina 30, 1 (1894).

[3]) R. Beck, Lehre von den Erzlagerstätten (Berlin 1901).

Digitized by Google

Hätte man der unteren Gallerte gleich auch etwas Bromnatrium zugesetzt, so würde man aus gleichem Grund bei der Beendigung des Prozesses eine Reihenfolge von Chlor-, Brom-, Jodsilber von oben nach unten finden.

Obgleich diese mit derjenigen übereinstimmt, welche Moesta angegeben hat, kann das Experiment nicht zur Erklärung der chilenischen Vorkommnisse herangezogen werden. Denn hier kann nur Silbersulfat von unten, die Haloide dagegen nur von oben vorgedrungen sein. Die Reihenfolge müßte also umgedreht werden.

Ein zweiter Fehlversuch sei angeführt, weil er eine Brücke zu der richtigen Deutung gibt. Diesmal sollen sich die Haloide in der oberen Gallerte befinden, in der unteren Gallerte dagegen eine starke Silbernitratlösung, so daß letztere vordiffundieren kann. Das eindringende Silber bindet sowohl Jod wie Brom und Chlor. Da in den vom Silbernitratüberschuß besetzten Zonen kein Jodnatrium mehr vorhanden ist, bleibt das Brom- und Chlorsilber als solches erhalten. Eine bemerkbare geregelte Verteilung ist nicht vorhanden. — Bei einer Vermengung der Silber- und Haloidlösung durch Fließen würde man in beiden Fällen das gleiche Durcheinander erhalten.

Der Fehler des letzten Versuchs besteht nur darin, daß die Konzentration des Silbersalzes zu hoch genommen wurde. Sonst ist er richtig gewählt. In jenen Lagerstätten wird zwar eine sehr große Menge Silber intermediär als Sulfat diffusibel gemacht. Aber die Menge, welche zu einem bestimmten Zeitpunkt löslich ist, ist nur gering. Ist aber die Konzentration des diffusiblen Silbers nur minimal, so verschieben sich die Strukturverhältnisse vollkommen. Denn jetzt vermag das Silber nicht in die salzdurchtränkten oberen Partien einzudringen. An der Grenze bildet sich zuerst auch Chlor-, Brom- und Jodsilber. Aber die entfernteren Jodreserven haben nun Zeit, das Brom und Chlor hinauszuwerfen, und zwar in der gleichen Weise, wie dies bei Versuch XXI gezeigt wurde. Sie werden nicht durch einen Überschuß an gelöstem Silbersalz daran gehindert. Bildet sich letzteres langsam neu, so wiederholt sich immer wieder dasselbe.

Ein Vorbehalt muß hier eingeschoben werden: Wenn man zu der Moestaschen Struktur kommen will, darf man nicht damit rechnen, daß der Erzgang dauernd vom freien Meer bedeckt war. Denn dann wäre das Resultat ausschließlich Jodsilber. Rechnet man dagegen mit begrenzten Mengen des Salzgemisches, also nur mit einem Durchtränktsein des Bodens mit den Meeressalzen, so ergibt sich folgendes:

Das Jodnatrium verbraucht sich durch die Nachdiffusion zum Silber-

Digitized by Google

sulfat, Silberbromid und Silberchlorid. Das Jod ist als Jodsilber ganz am Ort der ersten Reaktion angesammelt. Inzwischen wird unten immer weiter Silbersulfat frei gemacht. Es vermag in der etwas weniger konzentriert gewordenen Salzgegend etwas vorzudringen. Nun geschieht über der Jodsilberzone das gleiche mit dem Brom. Und schließlich folgt als oberste Lage das Chlorsilber.

Während sich bei den ersten Versuchsanordnungen der Silberhaloidniederschlag durch rasches appositionelles Wachstum weit ausgedehnt hatte, fand hier gleichzeitig mit dem sehr langsamen Wachsen eine starke Materieverdichtung durch Intussuszeption statt. Es entstand also eine Anreicherungszone.

Es ist hieraus ersichtlich, daß je nach den relativen Konzentrationen, auch je nach der Schnelligkeit der Silbersulfatbildung in der Tiefe, die sich übrigens unabhängig von den obigen Prozessen vollzieht, verschiedene Strukturbildungen bei gleichen qualitativen Bedingungen möglich sind. Jedenfalls ist eine von diesen die Moestasche Struktur.

VIII.

Endogene und exogene Vorgänge.

Der Anfang sei wieder ein Experiment. Die zuletzt benutzten Materialien können dazu benutzt werden.

Versuch XX: Einer Gelatinelösung wird eine geringe Menge Chlornatriumlösung zugesetzt und ein Drittel einer Glasplatte mit einer ziemlich dicken Schicht davon bedeckt, die dann erstarrt.

Versuch XXI: Dem Rest der Gelatinelösung wird etwas mehr Chlornatrium zugesetzt und hiervon ein Streifen neben den vorigen gegossen.

Versuch XXII: Dann wird nochmals Chlornatrium zugefügt und der Rest der Platte damit bedeckt.

Nach dem Erstarren taucht man die Platte einige Minuten in eine etwa 5prozentige wässerige Lösung von Silbernitrat und nimmt sie dann wieder heraus. Es zeigt sich bei geeigneten Konzentrationen des Chlornatriums folgendes:

Der chlorärmste Streifen ist durch Bildung von fein verteiltem Chlorsilber in seiner Gallerte etwas getrübt. Der mittlere zeigt eine sehr dichte Chlorsilberbildung. Diese befindet sich aber nur im oberen Teil der Gallerte, und zwar dort sehr dicht zusammengedrängt. Auch bei der chlorreichsten Platte bemerkt man einen starken Chlorsilbernieder-

Digitized by Google

schlag. Reibt man aber sanft mit dem Finger über die Platte, so sieht man, daß er überhaupt nicht in der Gelatinegallerte sitzt, sondern vollkommen oben darauf. Ein leichtes Schwenken der Silbernitratlösung hätte den Niederschlag, besonders bei noch höherer Konzentration der Chlornatriumlösung, zur Ablösung von der Gallertschicht bringen können.

Würde man die drei einzelnen Versuche mit größeren Mengen in Bechergläsern getrennt voneinander machen, so würden sie das gleiche Resultat, aber weniger drastisch geben. Nur der mittlere Versuch würde dadurch gewinnen, daß man infolge der dickeren Unterlage sehr viel deutlicher sehen würde, daß die Chlorsilberbildung sich auch bei einer viel längeren Einwirkung der Silbernitratlösung nicht in die Tiefe der Gallerte erstrecken würde. Bei der Wahl der richtigen beiderseitigen Konzentration würde er sich vielmehr dauernd ausschließlich in der Grenzzone, aber noch innerhalb der Gallerte bilden. Schließlich würde die Hauptmasse des Chlors und Silbers, also eine dichte Kruste von Chlorsilber dort vereinigt sein.

Bei der Übertragung der ersten Versuchsanordnung in die Becherglasform rückt bei längerer Einwirkung der Silbernitratlösung die wenig dichte Chlorsilberbildung in immer größere Tiefe. Daß sie zu allerletzt auch hier versagt, möge vorläufig noch belanglos sein.

Eine starke Erhöhung des Chlornatriumgehalts oder eine Verminderung der Konzentration der Silbernitratlösung führt auch im Becherglas dazu, daß das Chlorsilber sich als lockeres, bewegliches Pulver in der aufstehenden Flüssigkeit abscheidet. Muß man eine über der Gallerte liegende Kruste erst durch Reiben wegbringen, so deutet dies auf eine etwas zu hohe Konzentration der Silbernitratlösung hin.

Für den reinen Chemiker sind die drei Vorgänge identisch. Der Geologe muß dagegen dem Ort des chemischen Prozesses und der Lokalisation der Umsetzungsprodukte eine ebensolche Bedeutung beimessen, wie dem Chemismus selbst. Tatsächlich würde sich ja auch das ganze Bild ändern können, wenn analoge Geschehnisse sich im geologischen Milieu abspielten. Denn der außerhalb des Gesteins entstandene Niederschlag kann von darüberfließendem Wasser leicht fortgeführt werden, während die endogene Bildung, falls sie nicht weiteren chemischen Umsetzungen unterworfen ist, erst dann ihren Ort ändert, wenn das Bettmaterial selbst abgebaut wird.

Die Benennung dieser Vorgänge als endogen, perigen und exogen wird wohl kaum zu Verwechslungen Anlaß geben, wenn auch der erste und letzte Ausdruck von der Geologie schon zur Bezeichnung von etwas

Digitized by Google

mehr physikalischen Wirkungen beschlagnahmt ist, welche aus dem Erdinnern kommen oder von außen zur Erdrinde gelangen.

Die Ursache für die verschiedene Lokalisation des naszierenden Chlorsilbers ist zwar nach dem bisher Gesagten so weit verständlich, daß eine eingehendere theoretische Behandlung der drei Versuche kaum notwendig wäre. Aber es ist bei einer solchen doch Gelegenheit, auf einige scheinbare Nebensächlichkeiten aufmerksam zu machen, welche in Wirklichkeit für die Geodynamik von weitgehender Bedeutung sind. Es sei dabei von vornherein betont, daß die Wahl von Chlornatrium und Silbernitrat als Reagenzien ein ziemlich ideales, also einfach arbeitendes Material bedeutete. Sobald nämlich bei der Benutzung von zwei anderen Stoffen die Diffusionsgeschwindigkeit in der betreffenden Bettsubstanz nicht mehr annähernd die gleiche bleibt, komplizieren sich die Verhältnisse etwas.

Versuch XX entspricht in physikalischer Hinsicht vollkommen dem Versuch III mit alkalischer Gallerte und übergeschichteter Salzsäure. Nur verteilt sich bei III das naszierende Chlornatrium nach allen Seiten, während bei XX das Chlorsilber, wenigstens im großen und ganzen, am Entstehungsort liegen bleibt. Für die Diffusion ist die Einlagerung des Chlorsilbers in die Gallerte fast ganz bedeutungslos. Nur dann, wenn es sich um erheblichere Mengen handeln würde, könnte man den Effekt etwa mit dem vergleichen, welche die Steine im Bach ausüben. Wie das Wasser um die Steine herumfließt, so geht hier die Diffusion um die einzelnen Chlorsilberteilchen herum.

Die Bedingungen für die endogene Chlorsilberbildung sind vorhanden, wenn die Silbernitratlösung wesentlich stärker ist als die Chlornatriumlösung in der Gallerte. Das Resultat bleibt im Prinzip das gleiche, wenn man sowohl das Chlornatrium wie das Silbernitrat in doppelter Konzentration benutzt, oder wenn man beide gleichmäßig mehrfach verdünnt. Es kommt also hier ausschließlich auf Verhältniszahlen an. Nur die Dichte der Chlorsilbertrübung nimmt zu oder ab.

Die Beschränkung der Chlorsilberbildung auf die äußerste Grenze der Gallertmasse erfolgt dann, wenn dort immer gleich viele Chlor- und Silberionen zusammentreffen. Könnte man hierbei ausschließlich mit der Nachdiffusion von zwei gleich schnell diffundierenden Salzen rechnen, so würde diese Bedingung nach den Gesetzen von N. Pringsheim[1]) dann verwirklicht sein, wenn ein Raumteil der Gallerte gleich viel Chlornatriummoleküle enthielte, wie ein Raumteil der aufstehenden Flüssig-

[1]) N. Pringsheim, Jahrb. wiss. Botan. **28**, 1 (1895).

Digitized by Google

keit Silbermoleküle. Aber bei einer Äquivalenz findet in der ersten Zeit ein erhebliches Vordringen des Silbers in die Gallerte statt. Daß dies nicht etwa durch eine dem Silbernitrat eigentümliche wesentlich größere Diffusionsgeschwindigkeit bedingt sei, erfährt man dann, wenn man einmal die Versuchsbedingungen umkehrt: Wenn man eine Silbernitrat enthaltende Gallerte mit einer äquivalenten Chlornatriumlösung überschichtet. Denn auch dann bildet sich längere Zeit nach Beginn der Reaktion nur endogenes Chlorsilber. Die Ursache liegt darin, daß die entfernten Reserven des in der Gallerte enthaltenen Salzes ganz ausschließlich auf dem Diffusionsweg zur Grenze nachrücken. Dagegen findet in der darüberstehenden Flüssigkeit außerdem ein Transport durch Fließendes statt. Die Reserven sind also deshalb rascher an der Grenze. — Die Tatsache, daß auch die Diffusion in der Gallerte um ein Geringes langsamer erfolgt als in Wasser, trägt natürlich auch etwas dazu bei, aber weniger.

Zur Entstehung eines reinen Perigenen ist es also erforderlich, daß der Molekülgehalt der Flüssigkeit etwas geringer ist als derjenige der Gallerte.

Einige Zahlen, welche zugleich ein Nachtrag zu den Versuchsanordnungen XX, XXI und XXII sind, mögen dies illustrieren:[1])

Eine 5prozentige Gelatinegallerte, welche Chlornatrium enthielt, wurde überschichtet mit Silbernitratlösung. Oder letztere wurde zur Verhinderung von Strömungen auch mit 5prozentiger Gelatine versetzt. Oder nur das Silbernitrat enthielt Gelatine, das Chlornatrium nicht. Es wurde gemessen, wieviel Millimeter tief die Chlorsilberbildung in einer der Gallerten nach ½ Tag, 1½ Tagen usw. geschritten war. + bedeutet in der Tabelle Gelatinegehalt, 0 = gelatinefreie wässerige Lösung. Der Chlornatriumgehalt der Gallerte ist 0,1 norm. beim ersten Präparat usw. Ex. (= Exogen) bedeutet, daß Chlorsilber in der Flüssigkeit aufschüttelbar ist.

Es dringt Silbernitrat ins Chlornatrium ein bei:

Na Cl	Gel.	$AgNO_3$	Gel.	12	36	48	60	84 Stunden
0,1	+	0,2	+	4½	6½		8	9½ mm
0,2	+	0,1	0	3	3	3	3	3
0,1	0	0,5	+	Ex.	Ex.	Ex.	Ex.	Ex.

[1]) R. E. Liesegang, Beitr. z. e. Kolloidchemie des Lebens (Dresden 1909).

Digitized by Google

Es dringt Chlornatrium ins Silbernitrat bei:

Na Cl	Gel.	$AgNO_3$	Gel.	12	48	60	84 Stunden
0,5	+	0,1	0	Ex.	Ex.	Ex.	Ex.
0,2	0	0,5	+	$1^3/_4$	2	2	2 mm
0,1	0	0,2	+	4	$5^1/_2$	$5^1/_2$	$5^1/_2$
0,2	+	0,1	+	5	8	$10^1/_2$	14
0,1	0	0,1	+	8	11	$12^1/_2$	13

Nur eine dünne perigene Chlorsilberhaut geben innerhalb 48 Stunden:

Na Cl	Gel.	$AgNO_3$	Gel.
0,5	+	0,5	+
0,1	+	0,1	+
0,2	+	0,2	+
0,5	+	0,2	0

Bei den letzteren Anhäufungen von Chlorsilber in einer dünnen Lage werden natürlich die Bedingungen für einen Salzdurchtritt immer schlechtere. Aber zum Getrenntbleiben der Zone mit Chlorüberschuß von jener mit Silberüberschuß ist diese Membran ohne Bedeutung. Das gleiche kann nämlich mit den beiden Reagenzien auch dann der Fall sein, wenn das Umsetzungsprodukt einzelne Kristallblumen mit größeren Zwischenräumen bildet, wie z. B. Magnesiumphosphat. Und auch dann, wenn bei der Reaktion von Ätznatron und Salzsäure gar kein fester Membranbildner entsteht. Die Membranwirkung ist vielmehr nur durch ein Dynamisches vorgetäuscht.

Als Beispiel einer anderen Reaktion sei angeführt, daß beim Überschichten einer Gallerte, welche 2 % Trikaliumphosphat enthielt, mit einer solchen, welche 1 % entwässertes Chlorcalcium enthielt, das Phosphat in 4 Tagen 4 mm hoch unter Bildung von Tricalciumphosphat nach oben diffundierte. Wurde dagegen aus dem obenstehenden Gemisch Gelatine und außerdem die Hälfte vom Chlorcalcium weggelassen, so vermochte das Phosphat in diese nur halb so konzentrierte Lösung nicht einzudringen. Es bildete sich an der Grenze nur eine ganz dünne Schicht von Tricalciumphosphat, welche innerhalb drei Wochen weder nach oben noch nach unten wuchs.

Digitized by Google

Diese Möglichkeiten von dynamischen und materiellen Abschlüssen werfen nachträglich noch einiges Licht auf die Theorie der Hutbildungen bei den Erzlagerstätten.

Damit nicht unter geologischen Bedingungen, welche sonst mit Versuch XXII zu identifizieren wären, später doch ein Teil der Fällung endogen erfolge, ist es Voraussetzung, daß die aufstehende Flüssigkeit nicht stetig ihre Reserven erneuere und so allmählich doch das Übergewicht erlange. Die Salzmenge oben müßte also ebenso begrenzt sein, wie dies schon bei dem Versuch, die Moestaschen Hornerzhorizonte zu erklären, angenommen wurde. — Unter einer Bedingung könnte allerdings diese beschränkende Forderung fallen gelassen werden. Dann nämlich, wenn sich unten immer neues diffusibles Material bildet. Und diese Bedingung ist ja tatsächlich in sehr vielen geologischen Fällen erfüllt. Die Oxydation der Sulfide des Eisens, des Silbers, des Bleis, des Zinks usw. zu Sulfaten führt hierzu.

Bei den Becherglasversuchen, welche XXI und XXII entsprechen, findet man auch nach einer Woche oder mehr die Hauptmasse der Gallerte ganz klar, chlorsilberfrei. Bei XXI ist alles in die dünne Schicht konzentriert, XXII ist dagegen vollkommen ausgelaugt. Jetzt könnte man die Gallerte auch mit einer sehr starken Silbernitratlösung überschichten, es würde trotzdem in der Tiefe der Gallerte keine Fällung mehr erfolgen, weil Chlornatrium dort nicht mehr vorhanden ist.

Gerade diese Tatsache ist von sehr weitgehender Bedeutung für die Geologie. Sie zeigt, daß eine Auslaugung nicht nur möglich ist, wenn die aufstehende Flüssigkeit nicht allzu große Mengen einer Substanz enthält, welche niederschlagsbildend auf das Auszulaugende wirkt, sondern daß sogar durch diesen Gehalt die Auslaugung befördert wird.

Die Diffusionsverhältnisse bei den gewöhnlichen Auslaugungen, bei welchen exogene Fällungen nicht beteiligt sind, ferner jene, bei welchen die aufstehende oder überfließende Flüssigkeit außerdem noch ein Lösungsmittel enthält, z. B. Kohlensäure für den kohlensauren Kalk, sollen hier nicht besprochen werden, weil sie zu bekannt sind. Nur die Unnötigkeit des Fließens hierbei sei nochmals betont. Erwähnt sei, daß die für die Geodynamik so außerordentlich wichtige Verdunstung des Wassers in die Atmosphäre ebenfalls ein Diffusionsvorgang ist. Nach den Ansichten von H. Mache[1]) soll sogar ein Präludium hierzu schon unterhalb des Wasserspiegels beginnen. Denn die Flüssigkeit soll nicht nur an ihrer Oberfläche, sondern auch in ihrem Innern ständig

[1]) H. Mache, Wien. akad. Anz. **1910**, 324.

Digitized by Google

Dampf entwickeln. Mache rechnet damit, daß die aus der Oberfläche entweichende Dampfmenge durch den Diffusionsstrom bedingt sei, welcher sich in der Flüssigkeit nach der Oberfläche hin ausbildet. — Oberhalb der Wasserfläche werden die Diffusionsvorgänge natürlich fast immer durch Luftströmungen außerordentlich modifiziert. Und dies ist auch der Fall bei der Regulierung des Kohlensäuregehalts der Atmosphäre durch den Ozean. Wenn aber T. C. Chamberlain[1]) meinte, er könne deswegen die Theorie von S. Schloesing ganz außer acht lassen, wonach sich die freie Kohlensäure und das eine Molekül der gelösten Bicarbonate durch Diffusion mit der Atmosphäre in Gleichgewicht zu setzen versuche, so ging er damit doch viel zu weit.

A priori sollte man meinen, daß eine exogene Niederschlagsbildung dann ganz ausgeschlossen sei, wenn die in der Gallerte enthaltene Komponente unlöslich ist. Aber einige Erfahrungen, welche mit einem sehr gebräuchlichen analytischen Reagens, nämlich der salpetersauren Lösung von molybdänsaurem Ammon zum Nachweis von Phosphaten, gemacht wurden, zeigten, daß man sehr vorsichtig mit Urteilen hierüber sein muß, sobald ein gallertiges Milieu und Diffusionserscheinungen dabei eine Rolle spielen können.[2]) Zuerst sollten lösliche Phosphate in histologischen Präparaten genau dort, wo sie gerade lagen, mit diesem Reagens fixiert werden. Es zeigte sich, daß dies nicht gelang. Der typische Niederschlag bildete sich zwar, aber an der falschen Stelle. Darauf wurde ein lösliches phosphorsaures Salz mit Gelatine gemischt, die Lösung in einem Becherglas erstarren gelassen und dann das Molybdänreagens darauf gegossen. Der ganze Niederschlag bildete sich außerhalb der Gallerte. Nun kann man die löslichen zwei- oder dreibasischen Alkalien wenigstens in der Hauptsache dadurch an ihren Ort fixieren, daß man eine starke Chlorcalciumlösung auf die Gallerte einwirken läßt, welche sie enthält. Das typisch färbende Molybdänreagens hätte dann ja darauf folgen können. Eine solche Vorbehandlung wurde versucht. Ferner wurde Tricalciumphosphatpulver in Gelatinelösung aufgewirbelt und diese erstarren gelassen. An ein Hinauswandern des Phosphats war dann nicht zu denken. Und trotzdem trat es ein; trotzdem bildete sich der ganze Phosphormolybdänniederschlag über der Gallerte und ließ sich dort aufschütteln. Eine Klärung, eine Befreiung der Gallerte vom Niederschlag ging damit Hand in Hand.

---

[1]) T. C. Chamberlain, Journ. of Geol. **14**, 363 (1906).

[2]) R. E. Liesegang, Die Veraschung von Mikrotomschnitten, Biochem. Zeitschr. **28**, 413 (1910).

Digitized by Google

Sie begann oben und schritt langsam bis zum Grunde fort. Die Erscheinung erklärte sich dadurch, daß zuerst etwas Salpetersäure in die Gallerte eindiffundierte. Sie löste Calciumphosphat. Die Lösungsprodukte diffundierten nach oben und unten. Oben wurde die Phosphorsäure von Molybdän gefällt. So ging es immer weiter. Nun hätte man erwarten können, daß die Molybdänsäure wenigstens zum Teil der Phosphorsäure nach unten entgegengedrungen sei. Aber das war ihr nicht möglich. Denn nach einer Feststellung von L. Wöhler[1]) befindet sie sich in diesem Reagens gar nicht in einer wahren, sondern in einer kolloiden Lösung. Sie besitzt also kein Diffusionsvermögen, und so kam alle Phosphorsäure zu ihr nach oben.

Sobald eine intermediäre Lösung, wie hier, möglich ist, kann also trotz ursprünglicher Nichtdiffusibilität der einen Komponente die Hauptreaktion exogen erfolgen.

Von ausgesprochenen kolloiden Lösungen, welche man über eine Gallerte schichtet, ist natürlich nichts anderes zu erwarten, als daß sie außerhalb derselben bleiben und auch nur dort ihre etwaigen Veränderungen erleiden. So flockte eine kolloide Silberlösung sofort oben aus, weil die Spuren von verunreinigenden Elektrolyten aus der Gallerte zu ihr hinausdiffundierten. Aber man braucht gar nicht einmal von anfänglich kolloiden Lösungen auszugehen, um zum gleichen Effekt zu kommen: In der Notiz über die Bedeutung der Diffusionsvorgänge bei den Pseudomorphosenbildungen wurde ein Versuch mit einer Hühnereischale und Eisenchloridlösung erwähnt. Der kohlensaure Kalk nahm die vom Eisenchlorid hydrolytisch abgespaltene Salzsäure weg, und es bildete sich das nichtdiffusible Eisenhydroxyd. Aus der Perspektive des Eisensalzes betrachtet, verlief also der allergrößte Teil der Reaktion exogen.

Die Behandlung der Frage, welche Bedeutung solche Vorgänge bei der Entstehung metasomatischer Erzlagerstätten haben, möge für die Besprechung der letzteren aufgespart werden. Hier sei nur noch hinzugefügt, daß infolge intermediärer Lösung des Eisenhydroxyds nachträglich doch nochmals eine Bewegung des Eisens zu jenen Stellen hin möglich werden kann, welche ursprünglich vom Kalk eingenommen wurden.

Daß hierfür durchaus nicht immer mit geologischen Zeiträumen gerechnet zu werden braucht, hat schon die Beobachtung am Chlor-

---

[1]) L. Wöhler u. W. Engels, Über die gegenseitige Beeinflussung kolloider Wolfram- und Molybdänsäure, Kolloidchem. Beihefte **1**, 454 (1910).

Digitized by Google

silber gezeigt,[1]) welches im Innern einer lufttrocknen Kollodiumschicht fein verteilt war und dann durch Vermittlung eines spurweise lösenden Alkali- oder Erdalkalichlorids im Laufe von Wochen aus der Schicht nach außen wanderte. Bei einem Versuch von Lüppo-Cramer[2]) mit dem nicht weniger löslichen Bromsilber waren nur Stunden hierzu nötig. Dieser ging aus von einer Gelatineschicht mit feinkörnig verteiltem Bromsilber, wie sie für photographische Zwecke benutzt wird. Er deckte mit einer solchen Bromsilberdiapositivplatte, die Schicht nach unten gewendet, ein Becherglas zu, welches auf seinem Boden etwas Ammoniak enthielt. Die Ammoniakdämpfe lösten Spuren von Bromsilber auf, dies diffundierte zur Oberfläche der Gelatine und bildete dort noch weit gröbere Komplexe von Silberhaloidmolekülen, wie sie sich beim vorigen Chlorsilberexperiment gezeigt hatten. Sehr lehrreich waren hierbei auch die großen bromsilberfreien Höfe, welche diese gröberen Massen umgaben. Sie zeigten die Strecken an, in welchen das intermediär gelöste Bromsilber zentripetal zu den zufällig zuerst gebildeten Außenkeimen gewandert war.

Weshalb hat aber hier das Silberhaloid die Neigung, aus der Gallertschicht herauszutreten? Weshalb erfolgt die Reifung, d. h. die Bildung gröberer Molekülkomplexe nicht innerhalb derselben? — Sobald einmal ein größerer Keim sich draußen gebildet hat, ist sein Weiterwachsen nach dem Ostwaldschen Gesetz des Wachsens des Größeren auf Kosten des Kleineren zwar selbstverständlich. Die Schwierigkeit für die Erklärung des Exodus liegt aber hier ganz am Anfang. Wenn auch hier und da ein Silberhaloidkörnchen an die Oberfläche der Schicht stoßen mochte, so war es doch nicht größer, also nach dem Ostwaldschen Prinzip nicht vor den tiefer gelegenen bevorzugt.

Bei dem Versuch von Lüppo-Cramer könnte man daran denken, daß das von außen zutretende Ammoniak das Bromsilber zu sich hinausgelockt habe. Beim Chlorsilberkollodiumversuch war dies ausgeschlossen. Denn das Lösemittel war innerhalb der Schicht.

Nicht allein diese, sondern auch eine ganze Reihe anderer Erscheinungen haben es als notwendig erscheinen lassen, daß das Ostwaldsche Gesetz erweitert werde: Nicht nur die größeren Teile sind zum rascheren Größerwerden disponiert, sondern auch manche andere Momente sind Gründe für solche Bevorzugung. Hier entsteht sie für

---

[1]) R. E. Liesegang, Scheinbare Kolloid-Diffusion, Koll.-Zeitschr. **4**, 62 (1909).

[2]) Lüppo-Cramer, Kolloidchemie und Photographie, Koll.-Zeitschr. **9**, 240 (1911).

Digitized by Google

die peripheren Keime in hohem Grade dadurch, daß die wenig gequollene Bettsubstanz, also das Kollodium oder die Gelatine, dem Größerwerden des Eingebetteten einen sehr hohen Widerstand entgegensetzt. Dieser fällt an der Oberfläche weg. In einem weniger starren Medium, z. B. in stark aufgequollener Gelatine, erfolgt dagegen die Reifung auch im Innern der Schicht.

Die leichtere Möglichkeit, außen größere Kristalle oder größere Molekülkomplexe anderer Struktur zu bilden, kann also allein schon Anlaß für ein Hinauswandern aus der Bettsubstanz sein. Ein osmotisch Wirksames oder ein (nur scheinbar) chemisch Anziehendes, wie bei den früher beschriebenen Auslaugungen, braucht also außen gar nicht vorhanden zu sein.

Handelt es sich bei derartigen Vorkommnissen um leichtlösliche Salze, so braucht das Hinauswandern nur Minuten oder Sekunden zu dauern. Versetzt man eine Gelatinelösung mit viel Kaliumbichromat und läßt sie nicht allein erstarren, sondern auch austrocknen, so kristallisiert das Salz aus. Vermindert man bei weiteren Versuchen den Salzgehalt, so kommt man zu einer Grenze, bei welcher gerade die Kristallisation ausbleibt. Das ist (je nach der Gelatinesorte) annähernd der Fall bei

Versuch XXIII: 30 ccm einer 10prozentigen Gelatinelösung werden versetzt mit 10 ccm einer 5prozentigen Kaliumbichromatlösung. Auf eine 13 × 18 cm große Glasplatte gegossen, trocknet die Schicht in einem Tag ein. Das Kaliumbichromat bleibt gleichmäßig verteilt; es kristallisiert nicht aus. Bringt man nun auf diese klare, trockene Schicht, welche das Salz in fester übersättigter Lösung enthält, einen Tropfen Wasser, so bildet sich um diesen herum nach etwa einer halben Minute eine getrübte Zone. Sie besteht aus vielen kleinen Kaliumbichromatkristallen, welche nun außerhalb der Gelatineschicht liegen. Der vom Tropfen ausgehende Wasserdampf hat eine flüssige Lösung von Kaliumbichromat bedingt, von dieser ist etwas an die Oberfläche getreten. Da sie noch immer übersättigt ist, und außen einer Bildung größerer Molekülkomplexe kein Hindernis im Wege steht, bilden sich Kristalle. Diese vergrößern sich, indem weitere übersättigte Lösung hinzudiffundiert.[1])

Bei dem äußerlich so ähnlichen Ausblühen von Salpeter aus Mauerwerk und anderen derartigen Vorgängen im geologischen Milieu kommt

[1]) R. E. Liesegang, Kristallisation unter seltsamen Verhältnissen, Zeitschr. f. physik. Chem. 58, 541 (1907).

Digitized by Google

noch ein anderes dazu: Wasser verdunstet außen, tritt durch Diffusion in die Atmosphäre, dafür dringt Wasser von innen zur trockenen Oberfläche nach. Das Wasser schleppt ausgelaugte Salze mit hinaus, und diese bleiben beim Weggang des Wassers dann in fester Form außen liegen. Kalkkrusten auf dem Boden bilden sich in entsprechender Weise dadurch, daß zugleich jene Kohlensäure wegdiffundiert, welche den Kalk vorher in Form von Calciumbicarbonat in Lösung gehalten hatte. Bei diesen allbekannten Vorgängen sollte nur auf die Nachdiffusion von innen hingewiesen werden.

P. Rohland[1]) hat zwar in seiner theoretischen Arbeit über die Ursache der Auswitterungen an Steinen und Mörteln mit Recht betont, daß nur wasserlösliche Substanzen dazu fähig sind. Tatsächlich beobachtet man besonders die Sulfate der Alkalien und alkalischen Erden. Aber wie das Beispiel vom Austritt der Silberhaloide aus der Kollodium- oder Gelatineschicht gezeigt hat, kann eine intermediäre Lösung auch zur Wanderung von vorher festen Körpern Anlaß geben und deren Austritt ermöglichen. Besonders Eisen war oft anfangs in einer ungelösten Form vorhanden und findet sich nachher in einer anderen ungelösten Form draußen. Es ist deshalb auch nicht richtig, den Grund für ein Ausblühen ganz ausschließlich im Gehalt des verwendeten Rohmaterials an löslichen Salzen zu suchen, wenn auch F. Greaves-Walker[2]) bei der Analyse von amerikanischen Tonen, welche zur Fabrikation auswitternder Ziegel benutzt waren worden, die Anwesenheit von $CaSO_4$, $MgSO_4$, K_2SO_4, Na_2SO_4, $FeSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$ (in der Reihenfolge ihrer größten Menge) feststellen konnte. Die Wirksamkeit geringer Mengen von Stoffen, welche eine intermediäre Diffusionsfähigkeit vermitteln können, darf jedenfalls nicht außer acht gelassen werden. So kann Kohlensäure für kohlensauren Kalk wirken. Aber andererseits kann, wie dies aus einer Arbeit von P. van der Wallen[3]) hervorzugehen scheint, auch Mangel an Kohlensäure die Bildung einer exogenen Kruste von kohlensaurem Kalk auf fehlerhaft bereitetem Mörtel begünstigen. Dann nämlich, wenn in Mischungen von Kalk und Zement die Umwandlung des diffusiblen Kalkhydrats in kohlensaurem Kalk zu sehr verzögert wird. — Daß die Gelegenheiten zu solchem Exodus auch bei diesen Kunststeinen dann noch günstiger werden, wenn sich außen nicht die Atmosphäre,

---

[1]) P. Rohland, Koll.-Zeitschr. 8, 48 (1911).
[2]) A. F. Greaves-Walker, Journ. Ind. Eng. Chem. 2, 373 (1911).
[3]) P. van der Wallen, Zeitschr. f. angew. Chem. 25, 894 (1912).

Digitized by Google

sondern Wasser befindet, weiß man besonders von Gemäuer unter Seewasser. Zwar findet hier oft eine Wegschwemmung statt. Von W. Czarnomski[1]) ist aber z. B. eine harte Calciumcarbonatkruste auf Versuchsbauten beschrieben worden, welche 13 Jahre in Meerwasser gestanden hatten. Der Kalk stammte aus dem Mörtel. Innerhalb desselben war er durch eine diffundierende Magnesia teilweise ersetzt worden, ähnlich wie dies bei der Dolomitisierung natürlicher Kalksteine geschieht. Daß sich hier tatsächlich Kalk auf die Wanderschaft begeben hatte, bewies die Analyse des Mörtels, welche nur 36 % Kalk neben 45 % Magnesia ergab. —

Zuweilen ist eine besondere Vorsicht in der Wahl der Ausdrücke Endogen und Exogen notwendig. In den Spalten und Drusenräumen der Kongsberger, Freiberger und anderer Silberlager findet man metallisches haarförmiges Silber auf Silberglanz aufgewachsen. Daß es aus diesem Sulfid hervorgegangen ist, haben die Synthesen des Haarsilbers durch V. Kohlschütter und E. Eydmann[2]) bewiesen. Diese nehmen zwar an, daß das Fortwachsen von der Unterlage dadurch erfolgt, daß äußerst geringe Spuren des Sulfids in einen Pseudogaszustand übergehen und daß das aus dem Sulfiddampf naszierende metallische Silber die Haarspitzen verlängere. Aber manches wies auch auf ein Wachstum an der Basis hin. In letzterem Falle würde das fertige Präparat nur nach außen geschoben. Dieses Wachstum wäre demjenigen eines tierischen Haares nicht unähnlich. Der Ausdruck Exogen wäre also nicht ganz berechtigt, obgleich das Material sich schließlich mehrere Zentimeter hoch über seiner Muttersubstanz befinden kann. Einwandfrei ist ein solches Wachstum allein an der Basis bei der Entstehung der gewachsenen Tonerde festgestellt, welche H. Wislicenus[3]) beim Bestreichen eines Aluminiumblechs mit Sublimatlösung erhielt. Die beim Verdunsten mancher Salzlösungen entstehenden Effloreszenzen wachsen dagegen wirklich nach Pflanzenart an den Spitzen.

Auch sonst kann man zuweilen merken, daß dieses Klassifizieren Schwierigkeiten bereitet, und daß es ein großer Unterschied sein kann, ob man nur auf das Resultat oder auch auf das Geschehen achtet, ob man die Angelegenheit deskriptiv oder dynamisch anfaßt. Übergießt man eine Glasplatte mit einer Schicht einer 2—10prozentigen Gelatinelösung und setzt sie nach dem Erstarren plötzlich einem sehr starken

[1]) W. Czarnowski, Mitt. int. Verb. f. d. Mat.-Prüfungen d. Technik **2**, Nr. 8 (1912).

[2]) V. Kohlschütter u. E. Eydmann, Ann. d. Chemie **390**, 340 (1912).

[3]) H. Wislicenus, Koll.-Zeitschr. **2**, Heft 9.

Digitized by Google

Frost aus, so bildet sich das Eis endogen. Es sitzt in äußerst feiner, gleichmäßiger Verteilung innerhalb der Gelatine. Die Schicht hat nun das Aussehen von Mattglas und behält dies, wenn man das Eis in der Kälte verdunsten läßt. Denn nun befinden sich ebensoviele feinste Hohlräume an den gleichen Stellen, wo vorher die Eispartikel gesessen hatten. Ganz anders ist es, wenn die Temperatur nur ganz wenig unter 0° gefallen war. Die Schicht zeigt dann zwar Eisblumenstruktur, ist sonst aber ganz klar. Das Eis kann als zusammenhängende Decke von der Gelatineschicht abgezogen werden. Es befindet sich also vollkommen außerhalb derselben. Das unterkühlte Wasser hatte in diesem Falle Zeit, zu den Eiskeimen zu wandern, welche zuerst an der Peripherie entstanden. Streng genommen ist aber dieses Eis doch nur dort, wo vorher Gallerte war, nicht aber darüber. Die Gelatine hat sich nämlich während dieser Entwässerung nach unten zurückgezogen.

Nicht nur deshalb, um philologische Bemerkungen daran zu knüpfen, welche vielleicht unnötig erscheinen könnten, wurden diese Versuche angeführt. Für die Deformation, welche sowohl anstehende, wie auch zu Bauten benutzte Gesteine durch den Frost erleiden, ist es von entscheidender Bedeutung, ob die Hauptmasse der Eisbildung innen oder außen erfolgte. Ersteres ist natürlich sehr viel schädlicher. Sind die Chancen für eine Fortbewegung des Wassers von innen nach außen in einem Gestein günstige, so kann bei den gleichen äußeren Verhältnissen noch ein exogenes Gefrieren eintreten, während es bei solchen Gesteinen, welche der Diffusion nur wenig Innenraum lassen, schon zur endogenen Eisbildung kommt. Tatsächlich sind besonders feste Gesteine Frostschäden oft mehr ausgesetzt als weniger feste. Und C. Schneider[1]) hat in einer Kritik der gegenwärtig in der Industrie üblichen Bestimmungsart der Frostbeständigkeit an mehreren Kalksandstein- und Ziegelsorten festgestellt, daß die Resultate ganz verschieden sind, je nachdem man diese Steine in den Gefrierkasten packt. Liegen sie sehr dicht und so, daß die Wände des Kastens direkt berührt werden, dann leiden sie viel stärker. A priori könnte man erwarten, daß die Kälte in einen locker gepackten Haufen leichter hineingelange und deshalb darin energischer wirke. Aber in Wirklichkeit wird dies überkompensiert durch die bessere Möglichkeit zur Bildung von exogenem Eis. Denn die Zwischenräume im Haufen bedeuten natürlich, aus der Perspektive der einzelnen Steine gesehen, Außenwelt. — Auch im Stein selbst wirken Hohlräume, die nicht schon von

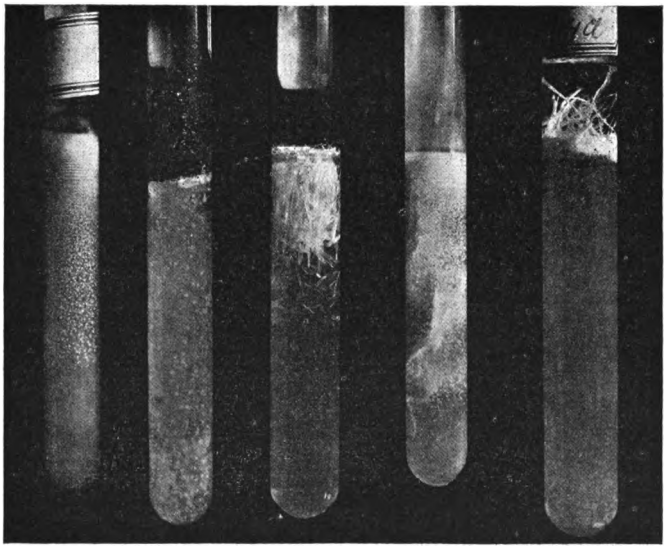
[1]) C. Schneider, Mitt. Kgl. Mat.-Prüf.-Amts **30**, 98 (1912).

Digitized by Google

vornherein ganz mit Wasser gefüllt waren, derartig; d. h. sie sind nicht nur, wie man dies bisher annahm, dadurch günstig, daß das sich ausdehnende Eis in sie hineinschieben kann, sondern auch dadurch, daß sie zur Diffusion des überkalteten Wassers aus der eigentlichen Gesteinsmasse in sie hinein einladen.

Während hierbei die Bildung eines Kristallkeims außerhalb des festen Materials der Grund ist, daß weitere kristallisierbare Flüssigkeit nach außen diffundiert, haben jene exogenen Kristallisationen von Salzen usw., welche E. Hatschek[1]) auf Kieselsäuregallerten erzielte, eine ganz andere Ursache. Die Keimwirkung, überhaupt die Kristallisation an sich, spielt hierbei keine oder eine ganz untergeordnete Rolle. Es handelt sich vielmehr um Vorgänge, die denen der exogenen Chlorsilberbildung bei Versuch XXII entsprechen. Nur sind die Reaktionsprodukte nicht amorph oder kryptokristallin, sondern deutlich kristallisiert.

Hatschek überschichtete z. B. in einem Reagenzglas Kieselsäuregallerte, welche Chlornatrium enthielt, mit einer wässerigen Lösung von



a b c d e

Fig. 1.

Endogene Bildung von Kupferphosphat (a), Calciumphosphat (b), Bleichlorid (c), Strontiumphosphat (d) und exogene Bildung von Bleichlorid (e). In und über Kieselsäuregallerte. (Nach E. Hatschek.)

[1]) E. Hatschek, Reaktionen im Kieselsäure-Gel., Koll.-Zeitschr. **10**, 77 (1912).

Digitized by Google

Bleinitrat. War die Konzentration des letzteren hoch, so diffundierte es in die Gallerte ein und erzeugte darin Bleichlorid. Bei einer geringen Konzentration desselben oder bei einer hohen des Chlornatriums bildeten sich dagegen im Laufe von drei Monaten große kristallinische Aggregate von Bleichlorid oberhalb der Gallerte. Bariumchromat bildete sich in analoger Weise in zierlichen, farnkrautartigen Dendriten ab. Hatscheks Betonung der großen Bedeutung von derartigen, durch Diffusionsvorgänge bedingten exogenen Kristallisationen ist jedenfalls sehr berechtigt.

IX.

Zur Theorie der Lateralsekretionen.

1770 stellte Ch. T. Lasius in seinem Buch „Von dem Ursprung der Gebirge und der darinnen befindlichen Erzadern" die Theorie auf, daß die Erzgänge ihr Ausfüllungsmaterial vom Nebengestein aus erhalten hätten. G. Bischof[1]) und J. G. Forchhammer[2]) haben etwa ein Jahrhundert später viel mit diesem Gedanken operiert. Dann kam F. Sandberger und wollte alle Erzgänge so erklären. Diese Verallgemeinerung mußte Bedenken erwecken. Besonders A. W. Stelzner[3, 4]) wendete sich gegen sie. Und die Folge von dessen chemischen Nachprüfungen war die, daß das stolze Gebäude zusammenbrach. In Deutschland wurde seitdem die Lateralsekretionstheorie nur noch wenig angewandt. So ist sie für A. Bergeat fast ausschließlich bei den hydrosilicatischen Nickelerzgängen, welche an Serpentine gebunden sind, zweifellos zutreffend. Man rechnet ferner damit, daß der Glimmer das Fluor zum Flußspat, Feldspat das Barium für den Schwerspat liefere.

Waren die Einwände einwandfrei? — Für den reinen Chemiker schienen sie es durchaus zu sein. Sobald aber die Erfahrungen der Diffusionsphysik zu Hilfe gerufen werden, zeigen sich manche der Gegenbeweise als nicht ganz stichhaltig. Und die entscheidende Niederlage, welche der alten Theorie bereitet zu sein schien, erweist sich als eine Scheinniederlage.

---

[1]) G. Bischof, Lehrb. d. chem. u. physik. Geol. **3**, 665 (1863—71).
[2]) J. G. Forchhammer, Pogg. Ann. **1855**, 60.
[3]) A. W. Stelzner, B. u. H.-Jahrb. d. k. k. Bergakad. **37**, (1889).
[4]) A. W. Stelzner u. A. Bergeat, Die Erzlagerstätten. (Leipzig 1904—1906.)

Digitized by Google

Zwar kann aus einer Rehabilitierung nicht jenes Allumfassende wieder erwachsen, das Sandberger erträumt hatte. Denn positive Beweise sollen nicht erbracht werden, daß hier oder dort nichts anderes möglich sei als Lateralsekretion. Das Verfahren, welches zur Anwendung kommt, ist nur ein negatives: eine Kritik der Kritik. —

Das Nebengestein zeigt zuweilen eine große Armut, selbst einen vollkommenen Mangel an dem einen oder anderen der Elemente, welche den Erzgang aufbauen.

Diese Tatsache, welche durch zahlreiche unparteiische Analysen gestützt ist, kann kein direkter Beweis gegen die Theorie der Lateralsekretion sein. Denn jede durch Diffusion vermittelte Konzentrierung einer Materie an wenigen Stellen führt zu einer Verarmung in der Umgebung. Diese erstreckt sich in um so weitere Entfernungen, je länger der Prozeß dauerte. Die Befreiung des Nebengesteins kann eine vollkommene werden, wenn nicht unbegrenzte Reserven aus großen Fernen nachrücken konnten. Jedenfalls besagt der jetzige Befund des Freiseins nichts darüber, ob dies auch vor geologischen Zeiten so war.

Das, was sich in den Erzgängen ansammelt, braucht ursprünglich nicht in diffusibler Form vorhanden gewesen zu sein. Das Verschwinden des festen Chlorsilbers aus der Kollodiumschicht, des festen Tricalciumphosphats aus der Gelatinegallerte zeigten, daß ein intermediäres Gelöstsein, ein intermediäres Diffusibelsein zur Befreiung von ihnen vollkommen genügen. — Eine kleine Modifikation des ersteren Versuchs kann auch das Vorstadium illustrieren: die Schicht sei zuerst ganz frei von löslichem Chlorid. Das Chlorsilber bleibt dann dauernd dort liegen, wo es sich beim Festwerden des Kollodiums befand. Es bleibt also in fester Form gleichmäßig darin verteilt. Nachträglich komme erst Chlornatrium dazu. Die Auswanderung, die Befreiung des Kollodiums vom Chlorsilber, die Konzentrierung des letzteren an der Oberfläche beginnt.

Die Spaltenausfüllung ist ein typischer exogener Vorgang, wenn man aus der Perspektive des Nebengesteins blickt. (Eine philologische Motivierung, daß das Spaltlumen in dieser Hinsicht als Außenwelt betrachtet werden dürfe, ist wohl unnötig.) Zwei Gründe für den Exodus wurden angeführt. Beide können für die Erzgangentstehung in Betracht kommen. Auch kann zuerst der eine, dann der andere vorgelegen haben.

Die eine Möglichkeit ist die, daß der Spalt anfangs leer oder nur mit einer indifferenten Flüssigkeit ausgefüllt war. Das bedeutet für ein Kristallwachstum die Freiheit von jenen Hemmnissen, welche im

Digitized by Google

Nebengestein vorhanden sind, d. h. die Chancen zur Bildung größerer Kristalle sind hier bedeutend günstiger als nebenan. Und da nun nach Wilh. Ostwald das Größere das Stabilere ist, liegt ein ebensolcher Anlaß für eine Einwanderung in den Spalt vor, wie beim Chlorsilber, welches sich außen in der Form viel größerer Molekülkomplexe ablagerte.

Die Hindernisse für das Wachstum brauchen tatsächlich keine so ungeheuren zu sein, sie veranlassen doch schon eine Aufsuchung freierer Stellen. Man erkennt dies z. B. an der Tendenz des Eises, sich möglichst nicht innerhalb der organischen Materie einer gefrierenden Pflanze oder eines Tierkörpers zu bilden. Ist nur hinreichende Zeit zur Wanderung des unterkühlten Wassers vorhanden, so erfolgt die Kristallisation ganz außerhalb des Gewebes oder in dessen Spalten.

So hat auch das im Nebengestein vorhandene Calciumcarbonat, ferner die Kieselsäure und manches andere die Tendenz, in die Spalte einzurücken. Je feiner das Material verteilt war, desto größer ist dies Bestreben. Denn einerseits wächst dadurch der Unterschied in der Stabilität, welche drinnen vorhanden ist und welche draußen möglich ist. Andererseits steigt mit dem Kleinersein auch die Löslichkeit und damit die Möglichkeit zu intermediärer Diffusion. So hat Hulett[1]) durch äußerst feines Zerreiben von Bariumsulfat dessen Löslichkeit fast auf das doppelte von dem treiben können, was der Sättigung mit großen Kristallen entspricht.

Wie minimal die Löslichkeit für solche Wanderungen zu sein braucht, das lernt man verstehen, wenn man sich in die Theorie versenkt, welche von der physikalischen Chemie für die Entwicklung photographischer Bromsilberplatten aufgestellt ist. Es wird darin als Selbstverständlichkeit vorausgesetzt, daß das sonst so ungewöhnlich wenig lösliche metallische Silber im Verlauf von Minuten seinen Platz, wenn hierbei auch nur auf minimale Entfernungen hin, verändern könne. — Es sei hier eingeschoben, daß das gleiche Metall sich mit Vorliebe an der Oberfläche und in Spalten ablagert, wenn man histologische Präparate versilbert. Daß nicht eine chemische Eigenschaft der Oberfläche der Gewebespalten dies verursache, läßt sich daraus erschließen, daß auch die durch Frost im Innern eines Blockes von reiner Gelatinegallerte entstandenen Spalten sich bei gleicher Behandlung mit metallischem Silber füllen.

Zur Erklärung vieler Wanderungen braucht man sich nicht auf das

[1]) Hulett, Zeitschr. f. physik. Chem. **37**, 385 (1901).

Digitized by Google

Wasser als Lösemittel allein zu beschränken. Der Chlorsilberversuch zeigte, daß ganz geringe Spuren eines Lösungsbegünstigers nach Art eines Katalysators dadurch außerordentliches zu leisten vermögen, daß sie immer wieder zu neuer Arbeit disponibel werden.

Wenn höhere Temperatur in Betracht kommt, kann diese die Lösung und Diffusion begünstigen. Kühlt sich das Milieu ab, oder zieht eine warme Lösung in eine kältere Zone, so sind die bevorzugten Orte der Abscheidung wieder die Hohlräume. Man braucht hierbei durchaus nicht einen so großen Temperaturrückgang anzunehmen, wie es E. Schulz[1]) tat, als er zur Erklärung des vom Nebengestein abhängigen Silbergehalts der Bleierze in Deutz-Ründerroth die permische Eiszeit in Rechnung setzte. Vielmehr genügt hierzu (und auch zur allmählichen Erweiterung der Spalten, welche infolge der steten Wiederausfüllung ebenfalls ein irreversibler Vorgang ist) ein häufiger Wechsel von allergeringsten Erwärmungen und Abkühlungen. — In anderen Fällen wirkt auch der Gebirgsdruck löslichkeitserhöhend. Nun herrscht im Lumen eines Hohlraums im Gebirge ebensowenig solch hoher Druck, wie im Kellerraum eines noch so hohen Gebäudes. Vor seiner vollkommenen Ausfüllung ist also die Löslichkeit darin etwas geringer als in der Umgebung. So ist auch dies ein Anlaß zur Wanderung nach der Spalte hin.

War der Spalt mit einem chemischen Fällungsmittel für Erzlösungen erfüllt, hatte er sich einmal mit Kalkspat gefüllt, oder zirkulierten darin jene schwefelwasserstoffhaltigen Wässer, welche in der Thermaltheorie eine solche Rolle spielen, so konnten aus diesem Grunde Metallösungen aus dem Nebengestein dorthin diffundieren. Und ihre dortige Fällung konnte stetige Nachdiffusion veranlassen.

Gerade bei diesen Vorkommnissen, welche in den Chlorsilberversuchen XX, XXI und XXII ihr Laboratoriumsbeispiel fanden, ist nun die Ausbildung von dem möglich, was den zweiten Haupteinwand gegen die Berechtigung der Lateralsekretionstheorie zu bilden schien. Dieser wurde nämlich in der Tatsache erblickt, daß gewöhnlich längs der Gangspalten das Nebengestein von den Gangerzen imprägniert ist. Man erwartete, daß gerade diese nächste Nachbarschaft ganz frei davon sein müsse, wenn es sich wirklich um eine Sekretion handele.

Diese Erscheinung bezeichnet man meist als eine sekundäre Imprägnation. Um eine solche würde es sich aber auch dann handeln, wenn zuerst nur die Spalten gefüllt worden wären, und lange danach, wenn z. B. eine ältere Oxydationszone hinabrückte, ein Teil des Erzes

[1]) E. Schulz, Glück auf **47**, 577, 613 (1911).

Digitized by Google

intermediär wieder auf Wanderschaft ging. Dann konnte das den Erzgängen benachbarte Nebengestein in ähnlicher Weise zementiert werden, wie dies von der Umgebung der Lebacher Knollen geschildert wurde.

Noch wahrscheinlicher ist es jedoch, daß diese zeitlichen Imprägnationen direkt bei den primären Diffusionen gebildet wurden. Die Versuchsreihe XX bis XXII zeigte schon, daß bei Anwesenheit der gleichen chemischen Stoffe die Reaktion einmal endogen, das andere Mal exogen verlaufen kann. Für letzteres ist eine geringere Konzentration oder eine geringe Diffusionsgeschwindigkeit des Äußeren notwendig. Ist die Vorfüllung des Spaltes bei hinreichendem Diffusionsvermögen zu konzentriert, so findet endogene Fällung statt. Die nächste Umgebung wird also imprägniert. Aber mit dem Vordringen vermindert sich die Konzentration, ähnlich wie dies von den Vorstufen der Lebacher Knollen geschildert worden war. Die entfernteren Reserven des Nebengesteins erlangen die Übermacht, verstärken den zuerst gebildeten Niederschlag durch Intussuszeption und führen schließlich zur exogenen Reaktion.

Füllt man ein großes Gefäß mit Kieselsäure- oder Gelatinegallerte, welche Silbernitrat zwar in größerer Menge, aber wegen der weiten Verteilung doch nur in niederer Konzentration enthält, bringt einen Spalt hinein und füllt diesen mit einer geringen Menge einer sehr konzentrierten Chlornatriumlösung aus, so findet die Chlorsilberbildung zuerst seitwärts innerhalb der Gallerte statt. Später aber kehrt sich die Richtung um, und das Lumen des Spalts wird mit Chlorsilber ausgefüllt.

Damit könnte also vollkommen das erreicht werden, was man jetzt in der Nachbarschaft der Erzgänge sieht. Aber es soll damit durchaus nicht gesagt werden, hier oder dort sei nun die Bildung wirklich so erfolgt. Denn die Aszensionstheorien sind ebenfalls durchaus berechtigt, geben eine nicht minder plausible Erklärung für das Phänomen. Mit einer Diffusion haben diese hierbei aber auch zu rechnen. Solche finden ja sogar dann statt, wenn eine Therme rasch in einem Spalt aufsteigt. Die Kohlensäure entweicht hier nicht allein auf der offenen Bahn nach oben, sondern geringe Mengen derselben diffundieren auch ständig seitwärts und können so weitgehende Verwitterungen des Nebengesteins bedingen. Noch viel mehr wird dies natürlich dann der Fall sein, wenn ein langes Verweilen und hoher Druck begünstigend wirken.

Eine Voraussetzung für die Möglichkeit einer Lateralsekretion in diesem etwas modifizierten Sinn liegt darin, daß überhaupt Diffusion im Nebengestein möglich sei. Für die Eisenverbindungen, vielleicht

Digitized by Google

mit alleiniger Ausnahme der so außerordentlich wenig wasserlöslichen Sulfide, ist diese Voraussetzung im Kalkstein nicht erfüllt. Denn hier tritt Metasomatose ein: Abbau von Molekül zu Molekül. Und das Eisensalz diffundiert nur in dem bereits Umgewandelten, das natürlich kein Kalkstein mehr ist. Erzgänge sind hier also im allgemeinen anders zu erklären. In den Ausführungen über eine besondere Form derselben, nämlich über die Erzschläuche, soll hierauf zurückgegriffen werden.

Bei manchen Tonen und Tonschiefern, Sandsteinen, Grauwacken, Eruptionsgesteinen usw. fällt diese chemische Ursache der Diffusionshinderung oft ganz weg. Kalktonschiefer, carbonatische Sandsteine bedingen natürlich metasomatische Aufenthalte. Es kommt ganz auf die Blickrichtung an, ob man von einer Diffusion in dem ursprünglichen Milieu sprechen will oder nicht. Nach der Umwandlung ist sie jedenfalls möglich. Und das metasomatisch festgehaltene Metall kann ev. später noch zur Lateralsekretion benutzt werden. Daß eine allzu dichte Form des Gesteins einer Diffusion aus physikalischen Gründen hindernd im Wege stehen kann, braucht nicht besonders betont zu werden.

Liegt hinreichende Diffusionsfähigkeit in einem Gestein vor, so darf man an Stelle des bergmännischen Begriffs „Nebengestein" denjenigen des Geologen setzen, d. h. man darf mit einer Herkunft der permanenten oder intermediären Erzlösungen aus größerer Entfernung rechnen. Die einheitliche Nebengesteinsmasse kann in der direkten Nachbarschaft die Metalle in ihren Feldspaten, Olivinen usw. noch in unzersetztem Zustand enthalten. In weitem Abstand darüber oder daneben kann aber das gleiche Gestein verwittern und einen Teil seines löslich gemachten Erzes an das noch unverwitterte abgeben.

Diese Möglichkeit war es, was eine scheinbar nur ganz kleine Urkundenfälschung zu Beginn dieses Kapitels veranlaßte. Die Anhänger der bisherigen Lateralsekretionstheorie und ebenso ihre Gegner rechnen nämlich im allgemeinen mit einer Herkunft des Gangausfüllenden aus dem Nebengestein. Hier wurde aber gesagt: Bei der Lateralsekretion kommt dies Material vom Nebengestein „aus". Letzteres bedeutet natürlich eine viel geringere Einschränkung.

Durch diese erweiterte Auffassung der Theorie, bei welcher das Nebengestein des Bergmanns nur der Vermittler zu sein braucht, ist man nicht gehindert, den eigentlichen Erzlieferer im Notfall in einer Gegend zu suchen, die man selbst bei Anwendung des geologischen Maßstabs nicht mehr als Nebengestein bezeichnen kann. Hierbei brauchte dann die nächste Nachbarschaft nicht erst nach Abgabe an den Spalt, also sekundär erzarm zu sein, sondern sie könnte es wirklich von Anfang

Digitized by Google

an gewesen sein. Man würde also nur die Spuren des jeweils passierenden Metalls bei einer Analyse darin finden.

Rechnet man mit einer solchen Verteilung der Erzlösungen durch Diffusion von einer Gesteinsart zur anderen, so fällt auch die Stichhaltigkeit eines Einwands gegen die Theorie der Lateralsekretion, welcher sich darauf stützte, „daß Erzgänge im allgemeinen, wenn sie verschiedenes Nebengestein durchsetzen, ihren Formationscharakter nicht oder nur wenig ändern, daß sie im ganzen recht selten völlig taub werden, wenn sie von einem Nebengestein in ein anderes übersetzen". — Deshalb braucht auch die Forderung nicht erfüllt zu sein, daß der Metallgehalt eines Ganges in einem entsprechenden Verhältnis zum Metallgehalt des Nebengesteins stehe.

Während die alte Lateralsekretionstheorie meist mit einer Art Diagenese, und zwar in jener strengen Fassung des Begriffs, wie ihn K. Andrée[1]) einzuführen versucht, rechnet, ist hier eine viel weitere Auffassung zugrunde gelegt. Es wäre deshalb ungerecht, so zu tun, als bezögen sich die Kritiken an der alten Form der Theorie auch sofort auf die jetzigen Modifikationen. Wenn also noch einmal ein Einwurf zitiert wird, richtet sich die Antwort ev. nur an einen imaginären Gegner.

Es könnte die Frage gestellt werden, ob denn nach dieser veränderten Vorstellung der Ausdruck Lateralsekretion noch einwandfrei angewandt werden dürfe. Tatsächlich ist es ja immer etwas Mißliches, ein früher geprägtes Wort auch für eine Modifikation zu übernehmen. Aber hier scheint die Berechtigung dazu doch voll vorhanden zu sein. Zunächst liegt laterale Herkunft auch in den Fällen vor, wo die direkte Nachbarschaft nur vermittelnd, nur als Bettsubstanz für die Diffusion wirkt. Und auch der Ausdruck Sekretion ist zutreffend. Man hatte ihn aus der biologischen Wissenschaft entnommen. Dort wird er auch dann benutzt, wenn das Sezernierte in den Ausscheidungsorganen nicht erst entsteht, sondern dieselben (wie die Niere) fertig gebildet passiert. Auch das andere Kriterium für eine Sekretion, welches den Ort des Antriebs betrifft, kann hier angewandt werden. Denn das Treibende ist, wie die Diffusionstheorie besagt, in dem sich Ausscheidenden selbst enthalten. Es sei hier nur nebenbei bemerkt, daß selbst die Auslaugung, soweit nicht ein Fließendes dabei mitwirkt, bei der Betrachtung aus dieser Perspektive als eine Sekretion aufgefaßt werden kann. —

Rechnet man damit, daß ein Temperaturwechsel die Löslichkeits-

[1]) K. Andrée, Geolog. Rundschau **2**, 61 (1911).

Digitized by Google

verhältnisse verschieben kann, daß der eine oder andere Bestandteil in der Nachbarschaft erschöpft wurde, und daß die in größerem Abstande stattfindenden chemischen Umsetzungen sich mit der Zeit veränderten, dann ist es nicht mehr so „unerklärlich, warum sich Erzabsätze nicht auf allen kleinen Klüften und Schichtflächen, sondern häufig nur auf den großen, in die Tiefe hinabsetzenden Spalten vorfinden". Denn die Spalten können sich zu verschiedenen Zeiten gebildet haben, wie dies teilweise auch von der Aszensionstheorie angenommen wird. Das gleiche gilt für jene Fälle, in welchen ein bereits gefüllter Spalt nachträglich noch einmal klafft.

Auch die verschiedene Löslichkeit der Materialien muß sehr beachtet werden. So löst sich Pyrit in reinem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nur äußerst wenig. O. Weigel[1]) stellt fest, daß bei 18° C ein Teil Pyrit von Freiberg 204082 Teile Wasser zur Auflösung braucht. Zwar wurde an dem ebenfalls kaum wasserlöslichen Chlorsilber gezeigt, daß spurenweise vorhandene Lösungsbegünstiger Außerordentliches ausgleichen können. Aber letztere brauchen nicht überall vorhanden zu sein. Fehlt das intermediäre Gelöstsein, welches ja auch von der Aszensionstheorie angenommen werden muß, so ist es nicht mehr so „auffällig, daß mächtige Erzgänge meistens gerade im Bereich der erzreichsten Sedimente, nämlich der Kieslager, fehlen. Das nördliche Norwegen und Schweden, welche so sehr reich an Erzlagern sind, haben z. B. fast gar keine Erzgänge." Es spielt dabei ein anderes Moment noch eine sehr wichtige Rolle: Als ein Grund zur Spaltfüllung wurde der angenommen, daß sich in dem freien Raume leichter Kristalle und andere gröbere Molekülkomplexe, also die physikalisch-stabilen Formen bilden könnten. Nun befindet sich aber in den genannten Sedimenten das Erz schon in massiger, stabiler Form. Es ist deshalb wenig oder gar kein Anlaß da, die Hohlräume aufzusuchen. (Das ist schwerwiegender als eine Frage, weshalb denn hier gerade die Aszension ausgeblieben sei.) Ganz anders wäre es, wenn hier z. B. Schwefeleisen in jener äußerst feinverteilten Form vorkäme, wie es B. Doß[2]) als Melnikowit beschrieben hat. Oder wenn es frisch naszierte und zuerst in einer durch das Milieu begünstigten, übersättigten Lösung erhalten wurde.

Auf besondere Strukturverhältnisse in den Gängen, deren Erklärung bisher der Lateralsekretionstheorie Schwierigkeiten bereitete, soll erst

---

[1]) O. Weigel, Göttinger Nachr. Math.-Phys. Kl. **1906**, 537.

[2]) R. Doss, N. Jahrb. f. Min. usw., Beil.-Bd. **33**, 662 (1912).

Digitized by Google

später eingegangen werden, da vorher noch die eigenartigen Lokalisationen der Umsetzungsprodukte, welche bei Diffusionen auftreten können, besprochen werden müssen. Es sei nur schon hier angedeutet, daß durch Berücksichtigung dieser Phänomene zum Teil auch jene bequeme Annahme eines Wechselns in der Zufuhr, mit welcher die anderen Theorien immer operieren, ersetzt werden kann.

Wesentliche Gründe gegen die Berechtigung einer Lateralsekretionstheorie bleiben hiernach nicht übrig. Trotzdem sei nochmals entschieden vor dem Irrweg Sandbergers gewarnt. Denn zweifellos werden daneben durch Deszension, Sublimation, Injektion und besonders durch Aszension viele Gangfüllungen hervorgerufen. Die alte Theorie wurde nur deshalb hier so stark in Schutz genommen, weil sie zu sehr vernachlässigt worden war. — In vielen Fällen verwischen sich übrigens die Unterschiede zwischen dem einen und anderen Begriff. Namentlich bei Annahme der erweiterten Theorie kommt es oft nur auf die Blickrichtung an, ob z. B. der Ausdruck Deszension oder Lateralsekretion berechtigter ist. In dieser Beziehung schafft das Operieren mit der Diffusion also wirklich etwas Diffuses: die schroffen Grenzen zwischen den Begriffen werden verwischt.

Ganz ausschließlich mit Lateralsekretion kann man einwandfrei nur dann rechnen, wo man ehemals leere (gas- und dampferfüllte) Hohlräume in einem kompakten Gestein mit Mineralien erfüllt findet. Daß solche, z. B. die Mandelräume der Melaphyre und Basalte, in sehr vielen Fällen allseitig geschlossen sind, ist unbestreitbar. Rechnet man mit der Möglichkeit von Diffusionen, so ist das bisherige verzweifelte Suchen nach offenen Bahnen zu kleineren und auch ganz großen abgeschlossenen Räumen, d. h. von Wegen, in welchen eine Fortbewegung durch Fließen stattfinden kann, durchaus nicht mehr angebracht. Nur der Umstand, daß man kaum die Diffusion beachtete, macht das Gefühl einer Erlösung verständlich, welches K. Redlichs[1]) Feststellung von Zufuhrwegen zum Sideritlager des Erzbergs in Steiermark veranlaßte. Zwar war vorher schon eine starke Stimmung für die Annahme einer Genese desselben durch Metasomatose vorhanden gewesen. Aber man glaubte, ein etwas schlechtes Gewissen dabei haben zu müssen, weil man die zum Lager scharenden Gänge noch nicht kannte. Wie gesagt: die Annahme von Diffusionen macht derartiges — wenigstens in einer großen Anzahl von Fällen — unnötig.

Auch A. Bergeat gibt für „die sekundären Füllungen und Ansied-

[1]) K. Redlich, Jahrb. Mont.-Hochsch. Leoben und Pribram (1907).

Digitized by Google

lungen in Mandeln und auf Klüften" die Bildung durch Lateralsekretion unbedenklich zu. Sie erscheinen ihm aber als etwas minderwertige Analoga zu den eigentlichen Erzgängen. Denn „sie bestehen sehr häufig aus Carbonaten, Quarz, Schwerspat und Zeolithen; sehr selten aber aus Sulfiden, Sulfarseniden und Sulfantimoniden, die doch gerade da, wo es sich sicher um Lateralsekretion handelt, besonders häufig sein müßten." — Es erklärt sich dies teilweise dadurch, daß die Kieselsäure, der kohlensaure Kalk usw. sich gewöhnlich mehr als die anderen Mineralien beeilen, den offenen Raum zu erreichen. Es kommt auf die Weite der Hohlräume und auf den Grad der intermediären Beweglichkeit der Metallverbindungen an, ob für letztere noch ein Anlaß zur Einwanderung vorhanden ist oder nicht. Wurde nämlich einmal ein einstiger Hohlraum frühzeitig ganz mit Quarz oder Kalkspat ausgefüllt, so fällt damit natürlich der eine Anlaß zur Auswanderung aus dem Gestein weg. Nur noch eine Metasomatose, z. B. auf Kosten des vorher entstandenen Carbonats, kann dann Anlaß zum länger anhaltenden Hindiffundieren der Metallösungen sein.

Daß bei unvollkommener Füllung eines Drusenraums mit Kieselsäure Sulfide und andere Erze hineintreten können, zeigen die von O. Trüstedt[1]) beschriebenen länglich-ovalen Gebilde im Skarn der Grube II Meyer bei Pitkäranta. Das Innere dieser oft mehrere Dezimeter langen Drusenräume ist manchmal äußerst mit 3—5 mm dicken, abwechselnd helleren und dunkleren, grünen Krusten von Chalcedon ausgekleidet, denen sich nach innen zu meist gröbere Lagen von bräunlichem oder schwarzem Granat und Epidot, dann gewöhnlich derber Quarz oder Amethyst anschließen. Das Innerste ist zuweilen von Magnetit mit dunkler Zinkblende, Kupferkies und anderen Sulfiden erfüllt. Trüstedt betont selbst, daß die besonders in der Umgebung der Drusen dichte Skarnfelsart nicht günstig für den Einlaß der Erzmineralien sein konnte. Und dennoch ist dieser erfolgt.

Auch die bekannten Ausfüllungen von unzerbrochenen Luftkammern der Ammoniten mit Schwefelkies- und Zinkblendekristallen verdienen, an dieser Stelle in Erinnerung gebracht zu werden.

Ohne ein wenigstens intermediäres Diffusibelsein der Erzmineralien kommt man natürlich nicht aus. So hat für die bergmännisch höchst wichtigen Kupferfüllungen der Mandelräume in der Melaphyrdecke

[1]) O. Trüstedt, Die Erzlagerstätten von Pitkäranta am Ladogasee (Helsingfors 1907).

Digitized by Google

der Keweenaw-Halbinsel A. C. Lane[1]) einen Reaktionsverlauf nach folgenden Gleichungen angenommen:

$$2FeCl_2 + 2CuCl_2 = Cu_2Cl_2 + 2FeCl_3$$
$$2FeCl_2 + 2CuCl_2 = 2Cu + 2FeCl_3$$
$$FeCl_3 + 2H_2O = Fe(OH)_2Cl + 2HCl$$
$$2HCl + CaCO_3 = CaCl_2 + H_2O + CO_2$$

oder:

$$2HCl + CaSiO_3 = CaCl_2 + H_2O + SiO_2.$$

Er stützt sich dabei auf Laboratoriumsexperimente, welche G. Fernekes bei Temperaturen von 280° vorgenommen hatte. In Keweenaw kam die hohe Temperatur vom Eruptivgestein selbst. Sie hatte gleichzeitig dessen Chloritisierung, Serpentinisierung und Zeolithisierung zur Folge. Daneben entstanden Quarz, Epidot und Hämatit, also annähernd das gleiche Material, was in dem von O. Trüstedt beschriebenen Falle in die Hohlräume gewandert war. In Keweenaw war dagegen, wie das aus der Gleichung verständlich ist, das Kupfer das beweglichere gewesen. — Für den Mechanismus der Mandelfüllung ist es nach dem früher Gesagten durchaus nicht notwendig, daß dieser oder ein ähnlicher Reduktionsprozeß sich innerhalb der Hohlräume selbst abgespielt habe. Er konnte vielmehr ebensogut in der Umgebung also in der Masse des Melaphyrs vor sich gehen. Das Kupferchlorür und das metallische Kupfer konnte dann im Entstehungszustande in die Hohlräume wandern, ähnlich wie es das naszierende Silber so leicht bei der Färbung histologischer Präparate tut.[2])

Findet man in Keweenaw das unter der Melaphyrdecke liegende Konglomerat mit metallischem Kupfer zementiert, so braucht man trotz des Kommunizierens der Hohlräume nicht unbedingt eine Ansammlung durch irgend ein Fließendes anzunehmen. Und von der Ausfüllung der dortigen tektonischen Spalten gilt das gleiche.

F. Pošepny[3]) hat einmal als Einwand gegen die Lateralsekretionstheorie gesagt, „daß ein Abwärtssickern von ausgelaugten Nebengesteinsbestandteilen, so wie es Sandberger für manche Fälle annehmen mußte, überhaupt nicht möglich sei, da unterhalb des Grundwasserspiegels naturgemäß nur mit Wasser erfüllte Spalten anzu-

[1]) A. C. Lane, N. Jahrb. f. Min. usw. **2**, 208 (1911).

[2]) R. E. Liesegang, Das Verhalten minimaler Räume bei einigen Färbungen, Zeitschr. f. wiss. Mikrosk. **28**, 257 (1911).

[3]) F. Pošepny, Die Genesis der Erzlagerstätten (Wien 1895).

Digitized by Google

treffen wären." — Aber bei diesem Kupfervorkommen so wenig wie in anderen Fällen spricht dieser Umstand dann gegen die Lateralsekretionstheorie, wenn man sie mit der Diffusionstheorie kombiniert.

X.

Rhythmische Fällungen.

Eine ganz besondere Bedeutung bekommen die Diffusionsvorgänge für die Geologie, wenn dabei wesentlich kompliziertere Strukturen zustande kommen, als wie sie hier bisher beschrieben worden sind.

Das Chlorsilber, welches z. B. bei Versuch XV beim Eindiffundieren einer Silbernitratlösung in eine chlornatriumhaltige Gelatinegallerte gebildet wurde, ist in der Hauptsache ganz gleichmäßig innerhalb der Diffusionszone verteilt. Hier ist das Reaktionsprodukt in der Gallerte so am Ort seiner Bildung lokalisiert, wie man es a priori von nichtdiffusiblen Körpern erwartet.

In ganz anderer Art erfolgt aber die Ablagerung, wenn man nicht Chlornatrium, sondern eine geringe Menge Kaliumbichromat oder Gelatinegallerte zusetzt. Der aufgesetzte Silbernitrattropfen dringt zwar auch hier nach allen Seiten gleichmäßig, also unter Erhaltung der Kreisform ein, aber das Silberchromat ist nicht mehr homogen verteilt. Es entstehen vielmehr zahlreiche feine, konzentrische Ringe, in welchen das rote bis schwarze Silberchromat angehäuft ist. Die Zwischenzonen sind dagegen praktisch frei von Silberchromat und deshalb ungefärbt und glasklar.[1])

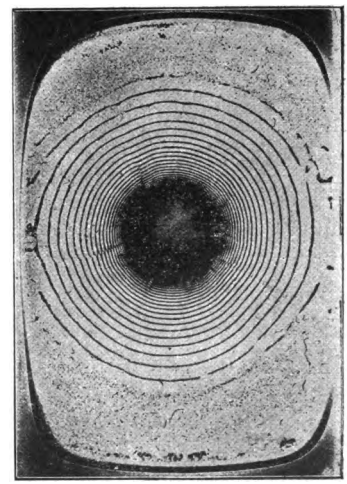


Fig. 2.
Silberchromatlinien. (Nat. Gr.)

Nur dann, wenn die Konzentration des Kaliumbichromats zu hoch ist, entsteht eine geschlossene Form wie beim Chlorsilber. Gute Ringpräparate kann man erhalten bei

[1]) R. E. Liesegang, Naturwiss. Wochenschr. **11**, 353 (1896). — Chemische Reaktionen in Gallerten (Düsseldorf 1898). — Über die Schichtungen bei Diffusionen (Leipzig 1907).

Digitized by Google

Versuch XXIV: 4 g Gelatine werden in mehrfach gewechseltem destilliertem Wasser einige Stunden quellen gelassen. Dadurch beseitigt man die schädlichen Spuren von Chloriden, Phosphaten und Säure, welche in der käuflichen Gelatine immer enthalten sind. Dann löst man die Masse, welche man im ganzen auf 100 g gebracht hatte, durch Erwärmen auf etwa 50° C auf. Es ist günstig für die Ringbildung, wenn man jetzt die Lösung noch nicht gleich benutzt, sondern sie erst ein oder zwei Tage stehen läßt. Dann kommen 2 ccm einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Kaliumbichromat dazu, und 15—20 ccm davon werden auf eine 13 × 18 cm große Glasplatte gegossen. Nach etwa 10 Minuten ist die Lösung zu einer Gallertschicht erstarrt. Auf diese bringt man nun einen größeren Tropfen (etwa ½ ccm) einer Lösung von 20—100 g Silbernitrat in 100 ccm Wasser. Schon nach einigen Minuten beginnen feine Ringe sich um den Tropfen herum zu bilden. Das dauert ein bis zwei Tage fort, wenn man dafür sorgt, daß die Gallertschicht nicht zu rasch austrocknet.

Während die zuerst entstehenden Ringe sehr dicht zusammenliegen, rücken die späteren immer weiter auseinander. So können Diffusionskreise zustande kommen, welche bei 10 cm Durchmesser 100 oder mehr Ringe aufweisen. Die Präparate erinnern lebhaft an die Jahresringe in den Baumstämmen.

Versuch XXV wiederholt im Prinzip das gleiche in einem Glasrohr. Ein solches wird mit einer 10prozentigen Gelatinelösung gefüllt, der man vorher auf 100 ccm 4 ccm einer 1prozentigen Lösung von Ammoniumbichromat beigegeben hatte. Nach dem Gelatinieren der Lösung stellt man größere abgebrochene Stücke des Rohres mit dem unteren Ende in ein Glas, welches eine Auflösung von 30 g Silbernitrat in 100 ccm Wasser enthält. Nach zwei Tagen ist das letztere 33 mm hoch nach oben diffundiert. In dieser Strecke sind über 30 feine Silberchromatschichten mit bloßem Auge sichtbar. Sie liegen parallel zur unteren Öffnung. Zwischen je zwei Schichten liegt ein etwa achtmal so breiter ganz klarer Zwischenraum. Im untersten Teil des Rohres liegen die Schichten so dicht zusammen, daß sie nur mikroskopisch zu unterscheiden sind. Die Abstände der Schichten werden regelmäßig um so größer, je höher man blickt. In einer Höhe von 12 mm ist der Abstand 1 mm, in einer Höhe von 24 mm dagegen 2 mm.

Bringt man die anderen Rohrstücke in Silbernitratlösungen von anderer Konzentration, so bekommen die Schichten andere Abstände. So wird bei einer dreimal so dünnen Silberlösung der Abstand von 1 mm schon in einer Höhe von 5 mm erreicht, bei einer doppelt so

Digitized by Google

konzentrierten erst bei 14 mm, und bei einer viermal so starken in einer Höhe von 18 mm. — Das Prinzip der gleichmäßigen Zunahme der Abstände bleibt bei allen diesen und ähnlichen Versuchsanordnungen gewahrt.

Auch bei einer Umkehr des Versuchs, wenn man also eine stärkere Chromatlösung in eine Silbernitrat enthaltende Gallerte eindiffundieren läßt, kommt man zu ähnlichen, allerdings meist nicht so regelmäßigen Gebilden. Ein Ersatz des Chromats durch Phosphorsäure gibt besonders zarte Linien. Von zahllosen anderen wenig löslichen Stoffen, welche sich bei ihrer Entstehung in Gelatinegallerten so ablagern können,

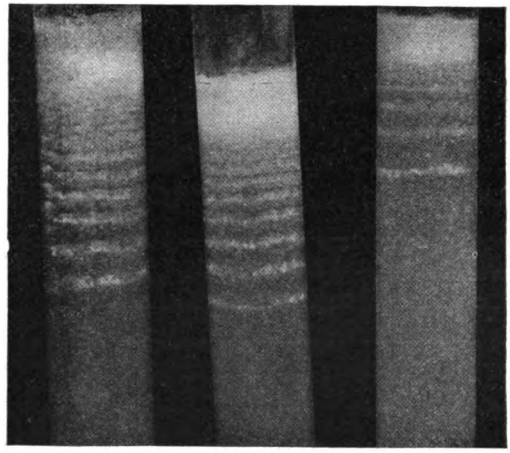


Fig. 3.

Calciumcarbonatschichten in Agargallerte. (Nach E. Hatschek.)

seien nur Calciumphosphat und Kupfercarbonat hier herausgegriffen, weil die Abstände dabei sehr weite werden können. Besonders H. W. Morse und G. W. Pierce,[1]) K. Hausmann,[2]) F. Stoffel[3]) haben wichtige derartige Reaktionen angegeben. E. Hatschek[4]) benutzte statt der Gelatine Agargallerte und erhielt z. B. mit löslichen Blei-

[1]) H. W. Morse u. G. W. Pierce, Diffusion und Übersättigung in Gelatine, Zeitschr. f. physik. Chem. **45**, 588 (1903).

[2]) K. Hausmann, Zeitschr. f. anorg. Chem. **40**, 110 (1904).

[3]) F. Stoffel, Über Diffusionserscheinungen in festen Kolloiden, Dissertation (Zürich 1908).

[4]) E. Hatschek, Reaktionen in Gelen und die Form und die Teilchengröße der unlöslichen Reaktionsprodukte, Koll.-Zeitschr. **8**, 193 (1911).

Digitized by Google

salzen und Jodkalium außerordentlich regelmäßige Jodbleischichten. Calciumcarbonat, welches er in einem mit 1,5 % Chlorcalcium versetzten 1prozentigen Agargel dadurch entstehen ließ, daß er letzteres in Reagenzgläsern mit 20-, 10- und 5prozentigen Lösungen von kristallisierter Soda überschichtete, gab ihm Schichten, deren Abstände ebenfalls um so größer wurden, je verdünnter die Sodalösung war. — Von anderer Seite ist die Wichtigkeit jener Calciumcarbonatschichten betont worden, welche man auf ähnliche Weise in Kieselsäuregallerten erhalten kann.

Die Reaktionen können also sehr verschiedenartige sein. Da es St. Leduc[1]) gelang, in einzelnen Fällen 1000 und mehr Linien in einem Millimeter zu zählen, ist es nicht ausgeschlossen, daß auch das zuerst angeführte dichte Chlorsilber die Tendenz zu so etwas in sich hatte, daß aber die Abstände allzu klein gewesen wären im Verhältnis zur Größe der Molekülkomplexe.

Auch mit den Gallerten kann man sehr wechseln. Allerdings bedeutet das nicht, daß man z. B. mit Agar ebenfalls gute Silberchromatpräparte erzeugen könne. Denn vielfach erweisen sie sich hier nicht als reine, untätige Bettsubstanzen, sondern greifen mit in die Physik des Prozesses ein. Hat man jahrzehntelang Geduld, um die Diffusion von Silbernitrat in einem nur luftfeuchten (harzgeleimten) Papier abzuwarten, so kann man auch in einem solchen Medium eine regelmäßige Bänderung des reduzierten Silbers beobachten. Mit den vielfach zitierten Versuchen von F. R. Runge[2]) über den „Bildungstrieb der Stoffe" darf man allerdings ein solches Resultat nicht verwechseln. Denn dieser setzte bei seinen Kapillarreaktionen mit Filtrierpapier hintereinander mehrere Tropfen der Reagenzien auf die gleiche Stelle. Er erzeugte also einen äußeren Rhythmus der Zufuhr, welcher das wirklich repräsentiert, was man bisher von der Bedeutung des Wechsels der Jahreszeiten für die Entstehung der Jahresringe der Bäume angenommen hatte. Jene anderen Reaktionen besitzen im Gegensatz dazu einen inneren Rhythmus. Auch die Bänderungen, welche Fr. Goppelsroeder erhielt, als er Mischungen von Farbstofflösungen durch die Kapillarkraft in trocknem Filtrierpapier aufsteigen ließ, sind etwas prinzipiell anderes. Denn hier besteht jeder einzelne Streifen in der Hauptsache aus einem anderen Farbstoff. (Der eine wandert weniger weit wie der andere. So wie grobe Blöcke von einem Bach weniger rasch transportiert werden

[1]) St. Leduc, Wissenschaftlicher Kongreß, Reims 1907.

[2]) F. R. Runge, Der Bildungstrieb der Stoffe (Oranienburg 1855).

Digitized by Google

als kleines Geröll, und dieses langsamer als kleinste Teilchen.) Bei der obigen Silberchromatbildung findet man aber in jeder Lage das gleiche Silberchromat, bei der Jodbleibildung das gleiche Jodblei.

Diese Art einer Entstehung von Parallelstruktur war früher von der Geologie nicht in Betracht gezogen worden. Wenn ihre Effekte auch jenen oft zur Verwechslung ähnlich sehen können, welche durch unterbrochene Absätze aus Wasser, Magma und Luft, durch Rutschen und Fließen oder auf andere rein mechanische Weise zustande kommen, so ist doch die Ursache eine vollkommen andere. Wie bei der Schieferung Druckwirkungen einem schon vorhandenen Medium nachträglich neue Parallelstruktur aufprägen können, so geschieht es hier im Gefolge von chemischen Vorgängen.

Kommen gleichzeitig mehrere Wissenschaften zu Wort, die sich daran gewöhnt haben, den gleichen Ausdruck in verschiedenem Sinne anzuwenden, so ist vor Benutzung desselben eine Verständigung nötig. Die physikalische Chemie spricht hier von Schichtungen. Denn der Ausdruck Linien ist ja nur so lange anwendbar, wie man die Reaktion in einer dünnen Schicht verlaufen läßt. Bei der Übertragung ins Dreidimensionale erhält man natürlich Scheiben oder Schalen. Die Elektrizitätslehre bezeichnet eine verwandte Erscheinung, welche zuweilen in Geißlerröhren auftritt, als Schichtung der Lichtsäule. Und dasselbe Wort benutzt der Histologe, wenn er von Strukturen in den Knochen, der Zoologe, wenn er von den Molluskenschalen spricht. Die Geologie will aber die Bezeichnung Schichtung ausschließlich auf solche Vorkommnisse angewandt wissen, welche durch irgend eine Art der Sedimentation zustande kamen. Das Prioritätsgesetz, welches die Philologen der Naturwissenschaften jetzt meist entscheiden lassen, verliert hier seine Gültigkeit, da die verschiedenen Disziplinen sich ihm nicht gleichmäßig fügen werden. Statt strikte das Wort Bänderung oder besser noch ein neues, ganz neutrales Wort wie linear- oder schaligdispers zu verlangen, wird es vorläufig praktischer sein, einen modus vivendi vorzuschlagen: Der Geologe möge an eine „Schichtung im Sinne des Physikers" denken, wenn letzterer einmal das Wort Schichtung auch ohne den Relativitätszusatz anwendet. Inkonsequenzen sind doch kaum vermeidlich. Überschichtet man Wasserglas mit Salzsäure, so kann die Bildung einer Parallelstruktur gleichzeitig mit der Ausscheidung der Kieselsäure erfolgen. Hier würde der Physiker und der Geologe mit gleichem Recht von Schichtung sprechen können.

Man könnte bei der Betrachtung der entstehenden Silberchromatpräparate daran denken, daß die Diffusion des eindringenden Silber-

Digitized by Google

nitrats oder daß der Chemismus der Silberchromatbildung in einen gewissen Rhythmus gerate. Aber diese Diffusion ist eine ganz kontinuierliche. Sie verläuft, abgesehen von der etwas geringeren Geschwindigkeit, nicht anders als diejenige des Silbernitrats in einer reinen Gallerte. Und die chemische Umsetzung zu Silberchromat schreitet ebenfalls ununterbrochen fort. In diesen beiden ist also kein Rhythmus zu suchen.

Bei der Entstehung eines Niederschlags in einer vorher niederschlagsfreien Lösung sind zwei Vorgänge streng voneinander zu unterscheiden. Der eine ist die Bildung des betreffenden Stoffes, in diesem Fall des Silberchromats; der andere ist seine Ausscheidung aus der Lösung. Das erstere ist etwas Chemisches (eine Reaktion zwischen Ionen), das zweite etwas Physikalisches (eine Zusammenlagerung von Molekülen). Bei den gewöhnlichen Versuchsanordnungen fällt beides allerdings zeitlich so zusammen, daß man geneigt ist, eine Einheit darin zu erblicken. Das Zusammentreffen der beiden Reagenzien auf dem Diffusionswege kann zu einer erheblichen zeitlichen Trennung des chemischen und physikalischen Geschehens führen.

Es entsteht, wie Wilh. Ostwald zeigte,[1]) zuerst eine übersättigte Lösung von Silberchromat, d. h. Moleküle dieses Stoffes sind zwar gebildet aber noch voneinander getrennt. Das gallertige Milieu ist günstig für die Erhaltung dieses Zustandes.

Was führt nun aber zum Zusammentritt der Moleküle, zur Fällung des Silberchromats? — Wirft man einen Glaubersalzkristall in eine unterkühlte, also ebenfalls übersättigte wäßrige Glaubersalzlösung, so kristallisiert sofort alles das aus, was über das Normale hinaus gelöst war. Es tritt also das ein, was der Fällung des Silberchromats entspricht. Mit einem solchen Keimzutritt von außen kann man aber natürlich bei dem Silberchromatversuch nicht rechnen.

Ist der Gehalt der Lösung an Silberchromat oder Glaubersalz nur um ein geringes größer, als es der normalen Sättigung entspricht, so läßt sich — vorausgesetzt, daß Keime fehlen — eine solche Lösung anscheinend unbegrenzt aufbewahren. Der Überschuß geht nicht freiwillig in den festen Zustand über. Ostwald nennt solche Lösungen metastabile. Vermehrt sich durch weitere Reaktion zwischen Chromat- und Silbersalz oder durch erneute Abkühlung beim Glaubersalz das übersättigt Gelöste immer mehr, so kommt schließlich eine Grenze,

[1]) Wilh. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie (2. Aufl.) 2, Teil 2, (Leipzig 1899) 778.

Digitized by Google

an welcher auch bei Abwesenheit von Keimen in kurzer Zeit eine Ausscheidung oder Kristallisation erfolgt. Solche nicht haltbare Lösungen nennt Ostwald labile, und jene Konzentration, bei welcher der Übergang von der metastabilen zur labilen Lösung erfolgt, die metastabile Grenze. — Mit diesen Faktoren hat man es hier zu tun.

Bei Versuch XXV dringt zuerst eine gewisse Menge Silbernitrat in das Röhrchen ein. Obgleich es so aussieht, als sei dies ohne eine Umsetzung mit dem Chromat möglich, erfolgt doch schon gleich Silberchromatbildung. Nur ist die Konzentration desselben noch nicht so hoch, daß ein Übergang in den festen Zustand erfolgen müßte. Es ist also im untersten Teile des Röhrchens eine metastabile Lösung von Silberchromat vorhanden.

In diese Zone tritt nicht allein weiteres Silbernitrat von unten her ein, sondern auch Ammoniumbichromat von oben. Denn das in der Gallerte zuerst gleichmäßig verteilt gewesene Salz beginnt sofort (wie im Anschluß an Versuch VI geschildert wurde) zu den Orten hin zu diffundieren, wo es chemisch umgesetzt wird. Dadurch vermehrt sich das Silberchromat der Zone. Obgleich die Gelatine die Erhaltung der übersättigten Lösung begünstigt, wird die Konzentration so hoch, daß die metastabile Grenze erreicht wird. Alles Silberchromat, welches über die normale Sättigung hinüber vorhanden war, scheidet sich aus. Die erste Linie ist fertig.

Unbekümmert um das, was das Silberchromat tut, diffundiert das Silbernitrat von unten immer weiter nach oben, und erzeugt neues Silberchromat. Weshalb wirkt nun aber, wenn einmal das feste Silberchromat der ersten Linie vorhanden ist, dieses nicht als Keim für das später entstehende? Wie kann unter diesen Umständen überhaupt abermals eine übersättigte Lösung zustande kommen? Und wie die niederschlagsfreie Zone zwischen der ersten und zweiten Linie?

Ganz unten im Rohr, wo die ersten Linien entstehen, lagern diese so dicht zusammen, die metastabile Grenze wird so rasch hintereinander erreicht, daß man dort die Vorgänge nicht so leicht mit den Augen verfolgen kann. Man wählt dazu besser ein späteres Stadium, in welchem die Vorgänge prinzipiell doch die gleichen sind.

Bei Versuch XXV hat das Röhrchen mit der chromathaltigen Gallerte vier Stunden in der Silbernitratlösung gestanden. Die letzte Linie ist in einer Höhe von 6 mm entstanden. Ihr Abstand von der vorletzten ist nicht ganz ½ mm. Jetzt beobachte man mit dem Mikroskop die Partie über der letzten Linie. Eine Zeitlang gewahrt man nichts, obgleich sich, wie gesagt, Silberchromat bilden muß. Plötzlich

Digitized by Google

erscheint in einem Abstand von ½ mm eine neue Linie. Im Gegensatz zu den älteren, die nur in der Aufsicht dunkelrot, in der Durchsicht aber undurchsichtig schwarz erscheinen, ist diese gelb und ganz besonders dünn. Im Verlauf der nächsten 10 Sekunden nimmt dieselbe erheblich an Intensität zu. Sie ist jetzt feurigrot, besitzt aber noch lange nicht die Dichte der älteren Linien. Diese Verdichtung, welche mit einer Verdunklung der Farbe verknüpft ist, wird in etwa 3 Minuten erreicht. Erst einige Zeit darauf wiederholt sich das gleiche Spiel in einem Abstand von etwas mehr als ½ mm.

Was ist hier geschehen? — Zunächst ist dort, wo die gelbe Linie sich zeigte, zuerst die metastabile Grenze im Sinne Ostwalds erreicht worden. Die Bildung des festen Silberchromats mußte auch bei Abwesenheit eines Keimes erfolgen. Dafür war ein Keim für das benachbarte Silberchromat geschaffen, welches sich noch in der beständigen Form der übersättigten Lösung befand. Aber dieser Keim tut zunächst noch nichts. Denn dadurch, daß er sich bildete, ist eine äußerst kleine Strecke um ihn herum entstanden, welche fast frei von Silberchromat ist. Der Keim steht also gar nicht mit der übersättigten Lösung in Kontakt. Dieser Hof wirkt im Prinzip zunächst gerade so, als wenn man bei dem Glaubersalzversuch den Kristall durch einen Überzug mit Öl oder ähnlichem inaktiv gemacht hätte. Aber sehr bald wird es anders. Das in übersättigter Lösung ebenfalls diffusible Silberchromat wandert in den Hof, um das Konzentrationsgefälle auszugleichen. Dabei gelangt es zum Keim und dieser bringt es auf sich zur Ausfällung. Der Hof entsteht dadurch von neuem, und immer mehr Silberchromat muß nachdiffundieren. So wird die Hauptmasse dessen, was sich unterhalb und oberhalb der neu entstandenen Linie an übersättigtem Silberchromat gebildet hatte, von den ersten Keimen assimiliert. Die Notwendigkeit der Nachdiffusion erklärt, weshalb die Linie nicht sofort in ihrer vollen Kraft auftrat, sondern einige Zeit zu ihrer Ausbildung erforderte.

Das Silbernitrat diffundiert unbekümmert hierum weiter nach oben. Es bewegt sich zunächst in einer Gegend, welche nur noch so geringe Spuren von Silberchromat enthält, wie sich normal lösen können. (Wenigstens kann man dies sagen, wenn man einige weitere Komplikationen außer acht lassen will, welche H. Bechhold angeführt hat.) Besonders aber ist die Gegend oberhalb der Linie, welche von überschüssigem Silberchromat verlassen worden ist, praktisch auch frei von Ammoniumbichromat. Hier findet das Silbernitrat also gar keine Gelegenheit zu neuer Silberchromatbildung. Erst etwas weiter oben ist dies der Fall.

Digitized by Google

Dieser chromatfreie (oder, wenn man ganz genau sein will: an Chromat äußerst verarmte) Hof ist schuld, weshalb sich die nächste Linie getrennt von der eben entstandenen bildet. Die metastabile Grenze kann dort draußen, wo das Silbernitrat wieder mit reichlicheren Mengen von Ammoniumbichromat zusammentrifft, erreicht sein, ehe das neugebildete Silberchromat Zeit hatte, stark nach dem alten Keim hinzuwandern.

Nach der früheren Auffassung war der immer größer werdende Abstand der Linien darauf zurückzuführen, daß die Konzentration des nachdringenden Silbernitrats immer geringer werde. Aber zum großen Teil hängt dies auch damit zusammen, daß jener Hof, welcher durch das Entgegenwandern des Ammoniumbichromats zustande kommt, immer weiter wird.

Für die rhythmischen Fällungen anderer Substanzen gilt das gleiche wie für das Silbernitrat.

Es darf nicht verschwiegen werden, daß der Versuch, den Rhythmus auf die Übersättigung zurückzuführen, nicht unbestritten geblieben ist. H. Bechhold[1]) hat besonders die geringere Löslichkeit des Silberchromats in Silbernitratlösung im Gegensatz zu derjenigen in Ammoniumchromatlösung hervorgehoben. Seine Forderung, daß dann der Rhythmus nicht auftreten sollte, wenn man ein stärkeres Chromatsalz in eine Silbernitratgallerte einwandern lasse, ist allerdings in Wirklichkeit nicht erfüllt. Würde aber wirklich die Fällung des Silberchromats durch den Silbernitratüberschuß bedingt sein, so ginge ihr wahrscheinlich auch eine Übersättigung voraus. Man müßte nur die metastabile Grenze tiefer rücken, als wie sie Ostwald angenommen hatte. — Gefährlicher für die Theorie schien jener Einwand, welchen E. Hatschek[2]) neuerdings mit anderen Materialien wieder aufgegriffen hat. Er brachte in eine jodkaliumhaltige Agargallerte fein verteiltes, fertig gebildetes Jodblei hinein und ließ dann ein lösliches Bleisalz eindiffundieren. Obgleich hier also Keime für das Neuentstehende vorhanden waren, obgleich die Bildung einer übersättigten Lösung von Jodblei ausgeschlossen sein sollte, lagerte sich dies gebändert ab. Eine vollkommene Aufklärung hierfür ist noch nicht vorhanden. Bei früheren ähnlichen Versuchen war ein Versagen der Keimwirkungen[3]) daran

---

[1]) H. Bechhold, Strukturbildung in Gallerten, Zeitschr. f. physik. Chem. **52**, 185 (1905).

[2]) E. Hatschek, Zur Theorie der Liesegangschen Schichtungen, Koll.-Zeitschr. **10**, 124 (1912).

[3]) R. E. Liesegang, Zur Übersättigungstheorie einiger scheinbar rhythmischer Reaktionen, Zeitschr. f. physik. Chem. **75**, 371 (1910); ibid. **59**, 444 (1907).

Digitized by Google

schuld, auf welches erst an einer anderen Stelle eingegangen werden kann. Möglich ist es auch, daß es sich hierbei um die Wirkung von Formkatalysatoren[1]) handelt.

Dieser letztere Name wurde für solche Substanzen gewählt, deren Anwesenheit veranlaßt, daß sich rhythmische Niederschläge von solchen Substanzen bilden, die normalerweise nicht dazu befähigt sind. Sie verdienen deshalb den Namen Katalysatoren, weil sie selber nachher nicht mehr im Niederschlag enthalten sind, weil Spuren davon für große Reaktionen genügen, und weil sie nach Leistung ihrer Arbeit in der gleichen chemischen Zusammensetzung wieder gefunden werden können. — Wie dies möglich ist, zeigt

Versuch XXVI. Zu 20 ccm einer 10prozentigen Gelatinelösung gebe man 2 ccm einer 10prozentigen Silbernitratlösung und breite dies auf einer 13 × 18 cm großen Glasplatte aus. Nach dem Erstarren setzt man auf die Mitte einen größeren Tropfen (ca. ½ ccm) einer 20prozentigen Chlornatriumlösung. Gibt man keinen Formkatalysator zu, so entsteht ein (wenigstens für das bloße Auge) geschlossener Chlorsilberkreis von etwa 7 cm Durchmesser. Schneidet man aber ein Stückchen des Silberchromatniederschlags aus dem vorletzten Präparat (Versuch XXIV) heraus und wirft dieses zu Anfang in den Chlornatriumtropfen, so kann man nachher den Chlorsilberniederschlag in konzentrische Linien zerlegt finden. Bezüglich der Form kann also dies Präparat der Platte XXIV entsprechen. Nur besteht diese aus weißem Chlorsilber statt aus rotem Silberchromat.

Die Ursache für dieses Phänomen, welches deshalb so wichtig ist, weil auch unter geologischen Verhältnissen das Formende nicht im Niederschlag selbst gefunden zu werden braucht, ist folgende:

Das Chlornatrium des Tropfens treibt das Chromat aus dem Silberchromat aus, indem es gleichzeitig Chlorsilber bildet. Das entstandene Natriumchromat beteiligt sich an der Diffusion. Es erlangt bald einen kleinen Vorsprung vor dem Chlornatrium. An der Peripherie des Chlorsilberkreises bildet sich also eine ganz schmale Zone von rotem Silberchromat. Bald entsteht aber auch an dieser Stelle durch die weitere Diffusion ein Chlorüberschuß. Das Silberchromat wird in Chlorsilber verwandelt. Natriumchromat ist frei geworden, diffundiert vor, und reagiert mit dem Silbernitrat unter Bildung einer Silberchromatlinie. Bald wird diese vom nachrückenden Chlornatrium er-

[1]) R. E. Liesegang, Formkatalysatoren, Arch. f. Entw.-Mech. 33, 328 (1911).

Digitized by Google

reicht und so abermals Natriumchromat gebildet, welches eine neue Silberchromatlinie schafft. So geht dies immer weiter fort. Das Chlornatrium reagiert gar nicht mehr mit dem Silbernitrat direkt, sondern nur mit vorgebildetem Silberchromat. Und da es letzteres in nicht diffusibler Form antrifft, bildet es eine Pseudomorphose nach dessen Linien.

Setzt man dem Chlornatriumtropfen statt des Silberchromats eine Spur Alkalichromat zu, so geschieht das gleiche. Läßt man die Reaktion bis zum vollkommenen Verbrauch des Silbernitrats verlaufen, so findet man das Alkalichromat in unveränderter diffusibler Form wieder, wie dies erforderlich ist, wenn man von einem Katalysator sprechen will. Es würde eine unbegrenzte Zahl solcher Chlorsilberpräparate formen können. — Es scheint, daß die geringen Carbonatmengen des Leitungswassers genügen, um eine sehr feine Bänderung des Chlorsilberniederschlags hervorzurufen, wenn man solches zum Ansetzen der Chlornatriumlösung benutzt hatte.

Deshalb ist immer etwas Vorsicht geboten bei der Beantwortung der Frage, ob es sich wirklich um die juvenile Form einer Fällung handelt, wenn dieselbe einen Rhythmus zeigt. Der Verdacht auf eine Pseudomorphose ist besonders dann angebracht, wenn vermutliche Keime den rhythmischen Verlauf nicht stören. Man könnte nämlich noch so viel Chlorsilberbrocken in der Silbernitratgelatine des letzten Versuchs verteilen, sie würden nichts ausmachen. Denn Chlorsilber hat keine Keimwirkung auf Silberchromat. Eine neue Chlorsilberbänderung könnte auf solchem Umwege selbst in einer schon vorhandenen Chlorsilbermasse entstehen.

Unabhängig von der Strukturbildung sind derartige Experimente für die Geodynamik deshalb wertvoll, weil sie verschiedene Möglichkeiten der Ortsveränderung veranschaulichen. Aus der Perspektive des Chromats betrachtet, sieht man bei Versuch XXVI einen ständigen Wechsel von Gelöst- und Wiedergefälltwerden. Immer wandert das intermediär Gelöste nur sehr kleine Strecken, und mit der Zeit rückt es doch sehr beträchtlich vor.

Die Bewegungen der übersättigten Silberchromatlösung in Versuch XXIV illustrieren dagegen die wichtigen Eigenschaften von naszierenden Elementen und Verbindungen. Je langsamer dieselben aus einer Lösung entstehen, desto später wird die metastabile Grenze erreicht und um so weiter können sie inzwischen wandern.

Für die Gültigkeit der Übersättigungstheorie der rhythmischen Fällungen sprechen besonders solche Versuchsanordnungen, bei welchen

Digitized by Google

ein gleicher Effekt ganz ohne chemische Reaktionen erzielt wird.[1]) Z. B. bei

Versuch XXVII. Man bedecke eine Glasplatte mit einer Schicht von einer mehrere Tage alten 10prozentigen Gelatinelösung. Nach dem Erstarren bestreiche man diese mit einer 10prozentigen Trinatriumphosphatlösung. Beim ruhigen Liegen an der Luft beginnt die Eintrocknung von den Rändern aus. Das Auskristallisieren erfolgt dabei nicht in zusammenhängender Form, sondern in scharf gesonderten Absätzen, die parallel zu den Rändern der befeuchteten Zone laufen. Es kommen etwa 15 Linien auf den Zentimeter.

Auch hierbei ist eine Diffusion beteiligt. Das Phosphat, und ebenso andere lösliche Salze diffundieren nämlich vom Rande aus zu den am längsten feucht bleibenden mittleren Partien der Platte hin. Auf diesem Wege wird das Wandernde zeitweise durch Erreichung der metastabilen Grenze überrascht, und das Übersättigte kristallisiert dann in Form einer Linie aus.

Daß auch bei solchen Geschehnissen das Medium keine Gallerte zu sein braucht, zeigt eine Mitteilung von E. J. Kohlmeyer. Ein Häufchen nasses, auskristallisiertes Glaubersalz war zum Trocknen auf die Mitte eines Stückes Filtrierpapier gebracht worden. Nach der Trocknung befanden sich auf dem Papier konzentrische Kreise von Glaubersalz. Dessen Lauge hatte zuerst die Umgebung durchtränkt, und als nun vom Rand aus die Kristallisation begann, verlief diese rhythmisch.

XI.

Die Diffusionstheorie der Achate.

Im Gneis des Simplontunnels, etwa 300 m vom italienischen Eingang, fand G. Spezia eine 10 cm breite Spalte, die erfüllt war von einer weißen, nassen, gelatinösen Kieselsäure.[2])

Mit einem ähnlichen, für den ungestörten Ablauf von Diffusionsvorgängen idealen Material darf man sich wohl die Mandelräume der Basalte und Melaphyre angefüllt denken, ehe Achate daraus wurden.

Bevor bekannt war, daß bei Diffusionen Gebilde entstehen können,

[1]) R. E. Liesegang, Trocknungserscheinungen bei Gelen, Gedenkboek aangeb. aan van Bemmelen S. 33 (1910). — Sphärokristalle von Eis, Zeitschr. f. Krystallographie **50**, 40 (1911).

[2]) G. Spezia, Atti Accad. Torino **34**, 705 (1899).

Digitized by Google

welche Sedimentationsschichtungen oft zum Verwechseln ähnlich sind, konnte man kaum an etwas anderes denken, als daß es sich bei der Achatentstehung um eine Art von Sedimentation gehandelt habe. Äußerer Rhythmus, welcher eine ruckweise Zufuhr veranlassen konnte, war ja genügend vorhanden. Wollte man nicht, wie bei den äußerlich

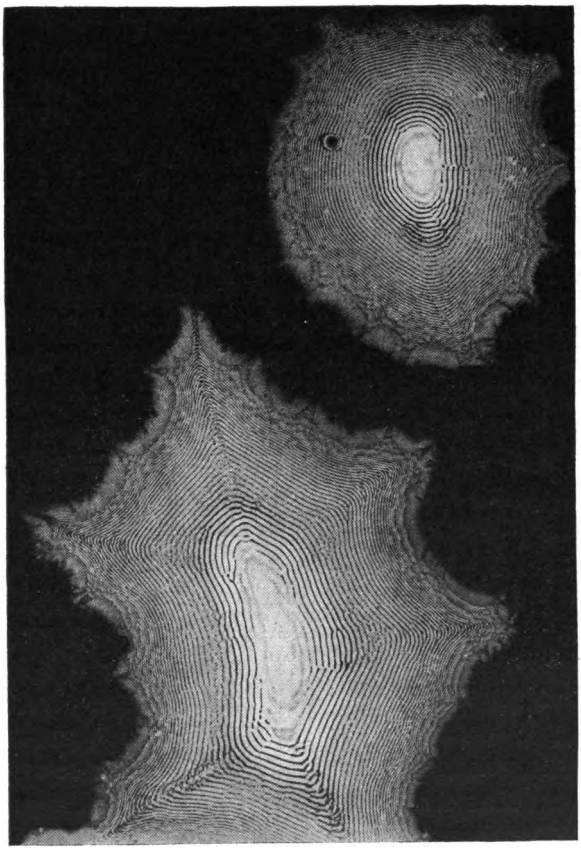


Fig. 4.

Nachahmung der Achatstruktur mittels Silberchromat.

so ähnlichen Jahresringen der Bäume den Wechsel von Sommer und Winter dafür verantwortlich machen, so lag es nahe, an die ruckweise Tätigkeit benachbarter Geysire oder ähnliches zu denken. In diesem Sinne war auch das gefährliche Wort Schichtung für die Struktur der Achate damals erlaubt.

Digitized by Google

Das, was im letzten Kapitel gesagt wurde, birgt die andere Erklärungsmöglichkeit in sich: Die Entstehung durch rhythmische Fällungen bei einer Diffusion.

Rechnet man damit, so ist es nicht notwendig, überall nach jenen Einflußkanälen zu suchen, welche die alte Theorie forderte, aber doch bei so sehr vielen Achaten nicht nachweisen konnte. Man braucht nicht aufzuklären, wieso sich die von der Oberfläche kommenden äußeren Rhythmen auch in größerer Tiefe ihre Schroffheit bewahrten. Denn wenn auch die großenteils chemischen Nachwirkungen des Sommers und Winters sich in größere Tiefen erstrecken werden, wie in jene 20 m, welche die Temperaturunterschiede an sich erreichen, so muß doch in einem etwas weiteren Abstand von der Oberfläche auch hierfür ein Ausgleich eintreten. — Es wird damit unnötig, manche andere Schwierigkeiten zu beseitigen, welche die alte Deutung immer ein wenig ungewiß erscheinen ließ.

Auch die weitgehenden Übereinstimmungen in der Struktur, welche man bei den Nachahmungen mit verschiedenen Materialien erreichen kann,[1]) mögen zugunsten der Diffusionstheorie angeführt werden. Direkt bewiesen wurde damit allerdings auch selbst dann noch nicht, daß keine andere Erklärung in Frage komme, wenn die Erzeugung künstlicher Achate aus Kieselsäure und Eisenverbindungen gelänge. Denn die Edelsteine, welche die Technik jetzt so täuschend nach dem Eiszapfenprinzip imitiert, bilden sich in der Natur auch anders.

Jedenfalls hat die Diffusionstheorie gegenwärtig viel mehr Wahrscheinlichkeit für sich als die bisherige. Die nachahmenden Experimente, welche sie anzuführen hat, sind folgende:

Versuch XXVIII. Man setze zu 100 ccm einer 10prozentigen Gelatinelösung 5—10 ccm einer 10prozentigen Silbernitratlösung und gieße leere Hühnereischalen damit aus. Wenn die Masse darin nach etwa einer Stunde zu einer festen Gallerte erstarrt ist, breche man die Kalkschale ab. (Die Benutzung eines derartigen provisorischen Gefäßes mag etwas unwissenschaftlich erscheinen. Ein Chemiker wird sofort an die Verunreinigungen des Silbernitratpräparats durch die Schale denken. Aber nach dem, was im Kapitel von den endogenen und exogenen Reaktionen gesagt worden ist, kann gar nichts von der Schale aus in die Gallerte hineingelangen, da deren Silbernitratgehalt ein viel zu hoher ist.) — Diese ovalen Gallertklumpen, die man noch beliebig

[1]) R. E. Liesegang, Die Entstehung der Achate, Zentralbl. f. Min. usw. **1910**, 593. — Achatprobleme, Zentralbl. f. Min. usw. **1911**, 497.

Digitized by Google

zurechtschneiden kann, werden in eine 2- bis 5prozentige wässerige Lösung von Kalium- oder Ammoniumbichromat hineingeworfen. Dadurch, daß Silberchromat in ihnen entsteht, werden sie undurchsichtig braunrot. Nach einem Tag können sie herausgenommen werden. Durchschneidet man sie dann, so zeigen sie in ihrem Innern die typische Achatstruktur. D. h., es folgen von außen nach innen, im großen und ganzen gleichlaufend mit der Oberfläche, zahlreiche dunkelrote Schalen, die durch ungefärbte klare Zonen voneinander getrennt sind. Außen liegen dieselben sehr dicht zusammen, nach dem Innern zu rücken sie immer weiter auseinander. Der Kern des Gallertstücks ist niederschlagsfrei. — Man kann die Präparate wochenlang in der Bichromatlösung aufbewahren.

Versuch XXIX gibt analoge Resultate in der übersichtlicheren zweidimensionalen Form: Man übergieße eine 13 × 18 cm große Glasplatte wie bei Versuch XXIV mit etwa 20 ccm einer Mischung von 100 ccm 3prozentiger Gelatinelösung und 1½ ccm einer 5prozentigen Kaliumbichromatlösung. Nach dem Erstarren setze man nicht nur einen Tropfen einer Auflösung von 100 g Silbernitrat in 100 ccm Wasser auf, sondern man zeichne mit einem Glasstabe, der häufig damit benetzt wird, annähernd die Konturen eines Achats auf die Gallertschicht. Oder man setze auf der gleichen Bahn statt der fortlaufenden Linie einen Silbernitrattropfen in kurzem Abstand neben den anderen.

Im Laufe von ein bis zwei Tagen füllt sich fast die ganze Platte mit Silberchromatlinien, die in der Nähe der Silbernitratlinie dieser parallel laufen.

Hatte man einen Kreis aufgezeichnet, so folgen nach dessen Mittelpunkt hin immer kleinere konzentrische Kreise. Im Gegensatz zu Präparat XXIV hat sich dieses System nicht durch zentrifugale, sondern durch zentripetale Diffusion gebildet. Deshalb werden die Linienabstände hier nach dem Mittelpunkt zu immer größer. — Hatte man die eckige Form eines Festungsachats zum Vorbild genommen, oder hatte man

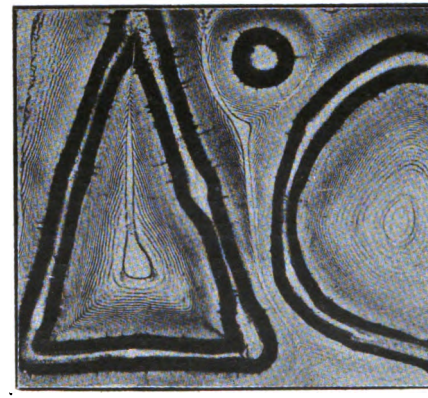


Fig. 5.

Dreieck, Punkt und Kreis von Silbernitrat auf Chromatgallerte.

Digitized by Google

auch nur den Abstand der Tropfen etwas weit gewählt, so laufen die Silberchromatlinien in der bekannten Bastionenform.

Natürlich bildet sich nach außen hin ebenfalls Silberchromat. Aber dessen Struktur kommt hier nicht in Betracht und wird auf dem fertigen Präparat besser mit Tusche oder Lack zugedeckt.

Wie bei diesen Versuchen die Gelatine im wesentlichen nur Bettsubstanz ist, so kann man dies auch von der Kieselsäuregallerte annehmen, welche vor der Achatbildung die Blasenräume z. B. des Melaphyrs erfüllte.

Das in Schalenform abgelagerte Pigment der Achate, welches dem Silberchromat der sie nachahmenden Präparate entspricht, ist in vielen Fällen Eisenhydroxyd oder Eisenoxyd.

Die Versuche XXVIII und XXIX zeigen, daß im Prinzip das gleiche zustande kommen kann, ob nun Silbernitrat von vornherein in der Gallerte war, oder ob es die eindiffundierende Substanz darstellte. Zwei Möglichkeiten sind deshalb auch bei der Achatentstehung schon gegeben, wenn man die Bänderung des Eisenpigments auf rhythmische Fällungen innerhalb der Kieselsäuregallerte zurückführen will: entweder war ein Eisensalz schon mit der Kieselsäure zusammen da, und ein später von außen kommendes bedingte seine schalige Ablagerung, oder es diffundierte in die zunächst eisenfreie Gallerte ein. Letzterem schließt sich noch eine dritte Möglichkeit an: das Eisenpigment braucht nur eine Pseudomorphose auf einem anderen Stoff zu sein, der vorher bei seiner Einwanderung rhythmisch gefällt worden war. Als solcher Formkatalysator könnte z. B. Calciumcarbonat funktioniert haben, dessen Bänderbildung in einer Kieselsäuregallerte schon erwähnt wurde. (Blieb die Nachwanderung des Eisens in einem solchen Falle aus, so konnte — besonders bei einer späteren Wiederherauslösung des Calciumcarbonats — eine unpigmentierte Form der Achate entstehen.)

Man wird in dem einen Fall diese, im anderen jene Erklärung bevorzugen müssen. Eine Verallgemeinerung eines einzigen Prinzips ist jedenfalls nicht statthaft.

Nur auf eine der Möglichkeiten soll hier näher eingegangen werden. Daß das Eisen nämlich erst nachträglich von außen zur Kieselsäuregallerte zugetreten sei. Es ist dann erforderlich, daß letztere irgend eine Verunreinigung enthielt, welche (wie das Chromat des Versuchs XXIX) eine Fällung des Eindiffundierenden herbeiführte. Denn eine hydrolytische Abspaltung von Eisenhydroxyd wird man nicht immer allein dafür verantwortlich machen können. Eine solche Annahme

Digitized by Google

würde aber auch nur dem exakten Chemiker, der bei seinen Experimenten von einer ganz gereinigten Kieselsäuregallerte ausgeht, eine anfängliche Schwierigkeit machen können. Der Geologe weiß, daß ein derartiges Material von der Natur fast nie ganz einwandfrei in chemischer Beziehung hergestellt wird. Purissimum ist ja nicht einmal ihr destilliertes Wasser.

Wie war es möglich, daß das Eisen erst später, und zwar in diffusibler Form hinzutrat?

Daß für eine Ausfüllung allseitig geschlossener Hohlräume nur eine Lateralsekretion in Betracht kommen könne, gibt auch A. Bergeat, der die Stelznersche Schule am strengsten vertritt, einwandfrei zu. Natürlich braucht das nicht zu bedeuten, daß das Material aus der nächsten Umgebung der Blasenräume stamme. Für einen bestimmten Fall, nämlich für die Mineralien der Mandeln des Basalts von Weitendorf, hat dies z. B. H. Leitmeier entschieden bestritten.[1]) Hier ist das Gestein nämlich an Kieselsäure so arm, daß der überaus große Reichtum der ehemaligen Hohlräume an Quarz und Chalcedon schwerlich ganz aus der nächsten Nachbarschaft stammen kann. Hier muß also mit einer Herkunft aus größerer Entfernung gerechnet werden. In gewissen Fällen wird in einer höher gelegenen Zone der gleiche Basalt, der gleiche Melaphyr verwittern und dabei Kieselsäure und auch Eisen in einer diffusiblen Form entstehen lassen. Es ist nun typisch, daß Kieselsäure meist rascher vorzudringen pflegt als die Eisenverbindungen. Das liegt nicht allein an ihrer Säurenatur. Denn auch bei ihrer Wanderung als Alkalisilicat ist dies wahrscheinlich. Vielmehr hängt dies hauptsächlich damit zusammen, daß das Eisen in den Gesteinen so oft chemische Widerstände findet, ebenso, wie es solche schließlich auch beim Eindringen in die Kieselsäuregallerte noch zu überwinden hat. — Dadurch kann die Kieselsäure auf ihrem Wege nach unten einen Vorsprung gewinnen. Das gleiche ist der Fall, wenn in der Tiefe eine Therme ihre Bahn hat, und von dieser aus aufwärts und seitwärts die Mineralbildner zu den porenhaltigen Stellen des Gesteins hindiffundieren.

Ob diese Zuwanderung in Form gelöster freier Kieselsäure erfolgt, ob man dabei höhere Temperatur und Druck berücksichtigen muß, oder ob man mit leicht löslichen Alkalisilicaten rechnen darf, das sind Fragen, die hier nicht beantwortet werden sollen. Denn die Bevorzugung

---

[1]) H. Leitmeier, Der Basalt von Weitendorf in Steiermark und die Mineralien seiner Hohlräume, N. Jahrb. f. Min. usw., Beil.-Bd. 27, 219 (1909).

Digitized by Google

der einen oder anderen Möglichkeit wäre ein Vorgreifen in ein Gebiet, das noch weiterer Vorarbeiten bedarf.[1]) Auch der Frage nach dem Mechanismus der Ansammlung der Kieselsäure in den Hohlräumen kann nur ein Hinweis auf die allgemeinen Prinzipien entgegengehalten werden, welche im Kapitel über die endogenen und exogenen Reaktionen dargestellt wurden.

Sind die Hohlräume einmal mit Kieselsäuregallerte angefüllt und rückt nun die Eisenverbindung nach, oder wird bei anderen chemischen Verhältnissen das Eisen der Olivine usw. der näheren Umgebung in eine diffusible Form übergeführt, so kann die rhythmische Fällung innerhalb der Gallerte erfolgen. Besonders dann, wenn einzelne Stellen der Peripherie bessere Eisenlieferanten waren als benachbarte, kann man an den Achaten deutlich die Diffusionszentren erkennen. Voraussetzung ist dabei allerdings, daß der umgebende Melaphyr nicht so vollkommen von den Hohlraumfüllungen beseitigt ist, wie dies gewöhnlich nicht nur bei den Schmucksteinen, sondern auch bei den Prunkstücken der Sammlungen geschieht. — In einigem Abstand von den Zentren stoßen die Kreissysteme zusammen, und ihre Linien (bei der Betrachtung einer Schlifffläche) vereinigen sich und bilden allmählich die Festungsformen.

Als ein nicht unwesentlicher Unterschied zwischen den Nachahmungen und den Originalen kann angeführt werden, daß letztere gewöhnlich nicht eine so gleichmäßige Linienfolge aufweisen als erstere. Man muß aber auch bedenken, daß bei der beschriebenen Versuchsanordnung die Zufuhr von Anfang bis zu Ende die gleiche bleibt. Erschöpft sich allmählich die Lösung, so erfolgt dies in so gleichmäßigem Tempo, daß etwas Sprunghaftes dadurch nicht eintreten kann. Welcher unregelmäßige Wechsel ist dagegen in der Eisenzufuhr bei der Entstehung der Achate möglich! Denkt man hieran, so kann es nicht so sehr verwundern, wenn man einmal eine breitere weiße Linie sich zwischenschieben sieht, dann die Pigmentlinien gehäuft findet. Und es braucht nicht direkt gegen die Diffusionstheorie zu sprechen, wenn man nicht bei allen Exemplaren aus dem Linienabstand bestimmen kann, auf welcher Seite das erste Eindringen erfolgt ist. Um auch solche Unregelmäßigkeiten nachzuahmen, ist es nicht einmal notwendig, daß man hin und wieder die Konzentration des Eindiffundierenden ändert. Bei den

[1]) J. Koenigsberger betont neuerdings in Doelter's Hdb. d. Mineralchemie II. 39 ff. die Berechtigung, mit Alkalisilicaten, die später gefällt werden, rechnen zu dürfen.

Digitized by Google

Plattenpräparaten XXIX genügt es, wenn man sie während ihres Wachstums für einige Zeit aus einem kühleren Zimmer in ein wärmeres legt. Zuweilen treten dadurch ganz erhebliche Störungen auf. Auch Chlorsilberkreise, die bei ungestörter Entwicklung ganz homogen würden, behalten ein bleibendes Merkmal, wenn man sie nur zur minutenlangen Betrachtung in eine Beleuchtung bringt, die eine sichtbare photochemische Zersetzung noch nicht bewirken kann. Wahrscheinlich bewirkt hier ein kleiner Wärmeunterschied schon andere Reifungsbedingungen, also eine andere Art des Zusammentritts zu Molekülkomplexen. — Bei den rhythmischen Fällungen überwiegen diese äußeren Schwankungen den inneren Rhythmus. Es ist nicht ausgeschlossen, daß man einmal die Störungen der regelmäßigen Achatstruktur als Registrationen für den zeitlichen Ablauf von mehr oder weniger bedeutenden äußeren Vorgängen benutzen wird. Allerdings müßte bald ein Anwalt der Zukunft dafür sorgen, daß solche Urkunden nicht vollständig von ihren Lagerstätten entfernt werden.

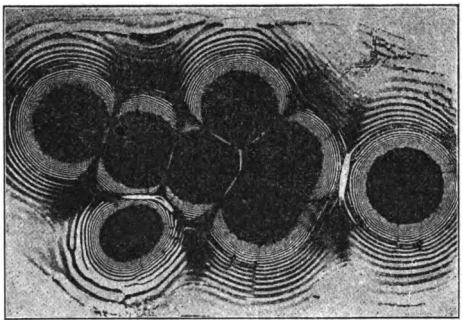


Fig. 6.

Durch Temperaturänderung gestörte Systeme von Silberchromatlinien. (Um mehrere Zentren herum.)

Bei Versuch XXVIII war erwähnt worden, daß im Kern des Gallertstücks auch bei noch so langer Einwanderung der Chromate, keine Fällung erfolgt. Und die Plattenpräparate XXIX darf man nach zweitägigem Wachstum (vorausgesetzt, daß nicht vor Vollendung desselben eine Trocknung eingetreten war) ruhig in Wasser legen, so daß das überschüssig gebliebene Silbernitrat überall fließend hingelangen kann. Die niederschlagsfrei gebliebene Stelle in ihrer Mitte wird sich auch dabei nicht durch Silberchromatbildung färben. Wie schon vorher am Fehlen der Gelbfärbung dieser Stelle zu sehen war, ist alles Kaliumbichromat, welches vorher dort gewesen war, verschwunden. Es ist dem Silbernitrat entgegengewandert.

Ein Analoges ist auch bei den Achaten zu erwarten. Und tatsächlich fehlt in der Mehrzahl der Steine das Eisenpigment im Innersten. Entweder sind dort klare Quarzkristalle, oder als Färbemittel der Ame-

Digitized by Google

thyste geringe Manganmengen, die, nebenbei bemerkt, vorher als Formkatalysatoren gewirkt haben könnten.

Dieser Pigmentmangel im Innersten hat einen starken Einfluß auf das weitere Verhalten der Kieselsäuregallerte. Diese hat sich ja nicht in diesem Urzustand erhalten, sondern hat sich gegenüber früher erheblich verfestigt. Nicht allein die großen Quarzkristalle, sondern auch die feinen Chalcedone zwischen den einzelnen Pigmentlagen sind daraus hervorgegangen.

Wenn auch intermediäre Lösung und intermediäre Diffusion diesen Übergang der Gallerte in den erkennbaren kristallenen Zustand allein ermöglichen, sollen hier doch die Details dieser Umwandlung nicht berührt werden. Zur Rechtfertigung der Annahme dieser Umwandlung genüge vorläufig der Hinweis, daß G. Spezia in der zuerst erwähnten Kieselsäuregallerte des Simplon kleine Quarzkriställchen fand, und daß er deshalb in ihr ein Stadium der Umbildungen von Kieselsäurehydrat in Quarz erblickte. Auch auf die Stützen dieser Auffassung, welche man in den Quecksilberlagerstätten am Clear Lake in Kalifornien findet, wo neben dem als Gangart auftretenden Opal und Chalcedon das jüngere Stadium durch Kieselsäure repräsentiert wird, sei nur flüchtig verwiesen. Wichtiger sind an dieser Stelle, wie gesagt, die Beziehungen des Kristallisierenden zum Eisenpigment.

Dort, wo sich solches findet, ist die Kristallisation erheblich gehindert worden. Makroskopische Kristalle finden sich überhaupt nur in der innersten Region. Die pigmentierten Lagen haben einen mehr glasigen Charakter. Das Eisenhydroxyd hat hier in ähnlicher Weise als Schutzkolloid gewirkt, wie das R. Marc[1]) bei anderen Kristalloiden und anderen kolloiden Farbstoffen beobachtet hat. Zwischen diesen Lagen bildeten sich die kleinen Chalcedone aus. Nur hin und wieder durchsetzt einmal ein Chalcedonkristall die benachbarte oder auch mehrere Pigmentlagen. Daraus hatten schon R. Brauns und H. Hein[2]) geschlossen, daß die Kristallisation nach der Bänderung erfolgt sein müsse. Sie ist eine Art Entglasung.

Die ursprünglich homogene Struktur der Kieselsäuremasse wird natürlich durch diese Umwandlungen zerstört. Indem die großen Molekülkomplexe der Quarze und Chalcedone entstehen, wird das vorher

---

[1]) R. Marc, Zeitschr. f. physik. Chem. **61**, 385 (1908); **67**, 470 (1909); **68**, 104 (1909); **73**, 685 (1910); **75**, 710 (1911).

[2]) H. Hein, Untersuchungen über faserige Kieselsäuren, Dissertation (Kiel 1907). — N. Jahrb. f. Min. usw., Beil.-Bd. **25**, 182 (1908).

Digitized by Google

adsorbtiv und, nach G. Tschermak[1]), auch chemisch gebundene Wasser frei. Beides führt zur Volumverminderung. In vereinzelten Fällen reagiert der werdende Achat als Ganzes hierauf. Sein Umfang wird geringer. Und dadurch können dann einige komplizierter gebaute Achattypen entstehen. Gewöhnlich ist jedoch die Verfestigung außen schon so weit fortgeschritten, daß eine Verkleinerung des Ganzen durch ein Einfallen nicht mehr möglich ist. Dann beschränkt sich die Einschrumpfung auf eine Innenschrumpfung, unter annähernder Erhaltung der äußeren Konturen. Dadurch kommt der Hohlraum zustande, welchen man so häufig im Innersten der Achate findet. Auch die eigenartige Anordnung der Kristalle in den Chalcedonlagen hängt mit dieser Innenschrumpfung zusammen. Die optischen Eigenschaften der einzelnen Chalcedonindividuen lassen noch die Spannungen erkennen, welche sich entwickeln mußten, als sich in diesen begrenzten Räumen Schrumpfungs- und Kristallisationsvorgänge vereinigten. — Eine entfernte Ähnlichkeit damit kann man an Silberchromatpräparaten finden, welche dadurch entstanden, daß man chromathaltige Gelatinegallerte zwischen zwei Glasplatten legte, durch seitliches Eindringen von Silbernitratlösung eine Bänderung entstehen und dann das Präparat zwischen den beiden Glasplatten trocknen ließ. Die Gelatine schrumpft dann zu Dendriten zusammen, die in der Hauptsache senkrecht auf den einzelnen Silberchromatlinien stehen.

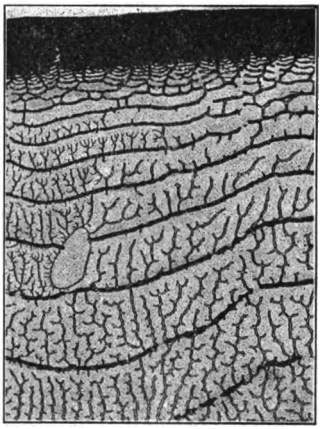


Fig. 7.
Gelatinedendriten zwischen Silberchromatlinien.

Es könnte daraus gefolgert werden, daß die Durchlässigkeitsverhältnisse jetzt viel günstigere geworden sind; daß eine ausgesprochenere poröse Struktur an Stelle jener trat, welche nur Diffusionen gestattete. Denn jene Schrumpfungsräume, welche sich zwischen den einzelnen Chalcedonkristallen finden, sind es ja, welche die Aufnahme der Farbstoffe bei der künstlichen Färbung der fertigen Achate erlauben. Vermag doch selbst das ziemlich große Zuckermolekül bei der industriellen

[1]) G. Tschermak, Über das Verhalten von Hydraten und Hydrogelen in trockener Luft, Sitzungsber. Akad. Wien, Math.-Nat. Kl. 121, II b, 743.

Digitized by Google

Schwarzfärbung mit Honig und nachfolgender Schwefelsäure dort einzudringen. Aber man muß bedenken, daß bei den ausgebildeten Achaten eine solche Imprägnierung doch nur dann möglich ist, wenn sie angeschnitten worden sind. Bei vollkommener Erhaltung des Steins würden dagegen die dichten pigmentierten Schalen eine solche Methode in der Praxis unmöglich machen. Vor einem vollkommenen Wasserverlust, oder wenn minimale Poren durch eine nachträgliche Herauslösung der Eisenverbindung geschaffen wurden, war diese Hinderung allerdings weniger erheblich.

Wenn gesagt wurde, das vordringende Pigment erschwere als Schutzkolloid die Kristallisation, so muß daneben auch betont werden, daß eine vorzeitige Kristallisation einzelner Partien des werdenden Achats die weitere Diffusion hindern konnte. Die Gallerte hat die Tendenz, allmählich zu kristallisieren. Rückt das Eisensalz von der Peripherie aus zu langsam vor, ist die Gallertmasse sehr umfangreich, so sind Bedingungen gegeben, daß im Innern die Quarzbildung lange vor jenem Zeitpunkt beginnen kann, bei welcher die chemische Reaktion mit dem eindringenden Eisen eigentlich erst abgeschlossen sein sollte. Da eine Diffusion in den Quarzkristallen selbst unmöglich ist, mußten diese pigmentfrei bleiben. Nur in den minimalen Spalten zwischen ihnen war noch eine geringe Gelegenheit zur Fortbewegung vorhanden.

Unter diesen Umständen braucht das Fällungsmittel für das Eisen im Innersten noch nicht ganz erschöpft zu sein. Es bleibt dadurch eine Gelegenheit vorhanden, daß in dem dort inzwischen entstandenen Hohlraum noch eine weitere Fällung erfolgt. Aber damit sei nur eine von mehreren Möglichkeiten angedeutet, welche zu einem Gehalt des Innersten an Eisenrahm oder, bei dem Trüstedtschen Befunde, an Magnetit führen können. In anderen Fällen hängen solche Vorkommnisse damit zusammen, daß sich tatsächlich offene Bahnen für eisen- und auch manganhaltiges Material ausbildeten. Zur Herbeiführung der Achatmassen können aber diese oft schußähnlichen Kanäle, deren Ursache noch nicht ganz aufgeklärt ist, nicht beigetragen haben.

Eine andere Form von sog. Einflußkanälen im Sinne der besonders von J. Noeggerath[1]) ausgebildeten alten Theorie läßt sich wieder durch Diffusionsvorgänge nachahmen und deuten. Läßt man nämlich bei einer Versuchsanordnung wie bei XXIX zwei Silbernitratstreifen

[1]) J. Noeggerath, Über die Achatmandeln in Melaphyren, Verhandl. des naturhist. Vereins d. preuß. Rheinl. 6, 243 (Bonn 1849).

Digitized by Google

an einer Ecke eine Strecke lang in nicht zu großem Abstand annähernd parallel laufen, so nimmt die Linienführung zwischen ihnen jene vermeintliche Einflußform an. Die Mitte kann niederschlagsfrei bleiben. Auch dies hängt damit zusammen, daß das Bichromat dem Silbernitrat entgegendiffundiert. Beim Achat kann man ein Analoges annehmen.

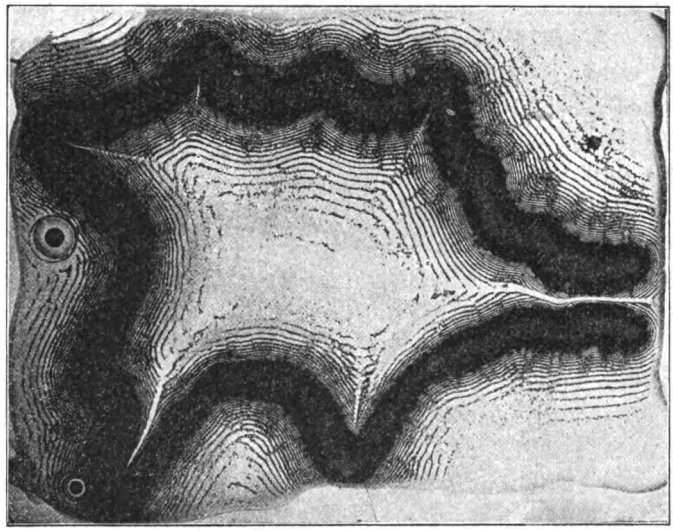


Fig. 8.

Scheinbare Einflußkanäle bei einer Achatnachahmung.

Wären wirklich, wie man das früher meinte, von hier aus die Kieselsäurelösungen eingeflossen, so hätte der enge Kanal doch schon längst selbst durch Absätze verstopft sein müssen, ehe eine Anzahl der inneren „Schichtungen" sich bilden konnte. — Der alte Streit zwischen J. Noeggerath und W. Haidinger,[1]) in welchem der erstere für so lange Zeit als der Sieger schien, entscheidet sich also schließlich doch zugunsten des letzteren. Nur braucht das „Durchschwitzen der steinbildenden Flüssigkeit durch die Wände der Mandeln" kein „sukzessives" gewesen zu sein.

Bei manchen Achattypen kommt man allerdings mit dieser einfachen Diffusionstheorie nicht durch. Man ist genötigt, allerlei Nebenumstände

[1]) W. Haidinger, Ber. u. Mitt. von Freunden d. Naturwiss. in Wien 6, 112 (1848).

Digitized by Google

zu berücksichtigen. Entständen die Achate immer nur durch ein einfaches Hineindiffundieren einer niederschlagbildenden Lösung in eine zuerst homogene Gallerte, so müßten ihre Querschnitte in bezug auf die Linienanordnung wenigstens einigermaßen symmetrisch sein. Aber häufig sieht man einen Achat, der nach diesem Prinzip normal gebaut wäre, mehr oder weniger umhüllt von einem anderen Achat, der für sich diese vollkommene Ausbildung nicht zeigt. Es war gesagt worden, daß der normale Achat von außen nach innen geworden sei: daß die Quarzkristalle, welche sein Innerstes etwa birgt, später entstanden seien als die peripheren Schichtungen. Wie kann sich nun aber außerhalb dieser Schichtungszone abermals Quarz befinden, der dann auf der anderen Seite abermals von Geschichtetem umgeben ist?

Bildet die Peripherie der wasserverlierenden Vorstufe des Achats nicht gleich eine feste Kruste, welche einen Halt gegen das Einsinken bietet, so kann eine Gesamtschrumpfung an Stelle der Innenschrumpfung eintreten. Die Masse würde in derselben Weise kleiner, wie dies eintritt, wenn man einen durch Versuch XXVIII hergestellten Gelatineachat eintrocknen läßt. Wie ein solches geschrumpftes Gebilde sieht auch jener Teil der genannten Achate aus, welcher für sich den symmetrischen Aufbau zeigt. Deren äußerste Zone zeigt deutliche Runzeln.

Neben diesem zuerst entstandenen Teil ist so ein neuer Hohlraum in der Mandel entstanden. Es sind dies ganz ähnliche Verhältnisse, wie sie bei Erzgängen vorkommen, die — vielleicht auch durch Schrumpfung — nach ihrer Ausbildung teilweise nochmals aufreißen. Der Mandelraum füllt sich von neuem mit Kieselsäuregallerte, und von neuem bildet sich hierin die Achatstruktur aus. Aber diesmal kann das Eisen nicht von allen Seiten gleich gut eindiffundieren. Denn dort, wo der erste Achat liegt, ist eine Eindiffusion des Eisensalzes ziemlich ausgeschlossen. Auf dieser Seite bleibt also die Pigmentbildung aus. Und an dieser Grenze des alten und neuen Achats bilden sich nachher jene Quarzkristalle aus, die man sonst im Innersten eines geschlossenen Schalensystems findet.

Bei anderen Achaten hat man den Eindruck, als sei eine eisen- oder manganhaltige schwere Masse in eine noch weiche Kieselsäuregallerte eingesunken. Die durch rhythmische Fällungen in der Gallerte entstandenen Schalen liegen dann konzentrisch um diese Eindringlinge herum.

Achate aus Uruguay zeigen oft größere Partien, in welchen die Lagen vollkommen horizontal angeordnet sind. Erst allmählich gehen dieselben in das Konzentrischschalige über. — Legt man bei Versuch

Digitized by Google

XXVIII die Gallertstücke zuerst mit der sie umgebenden Eischale in die Bichromatlösung und entfernt die Kalkschicht erst nach einigen Stunden, so bildet sich ein ganz analoges System von Ebenen und Schalen aus. — Nimmt man an, daß zuerst eine Kieselsäuregallerte die Geode ganz erfüllt, und daß dann eine mit einigem Wasserverlust verbundene zeitweise Wiederlösung der Gallerte eine unvollkommene Füllung des Hohlraums bedingt habe, so wären die Vorbedingungen nicht allzu unähnlich wie beim vorigen Versuch gewesen. Denn von

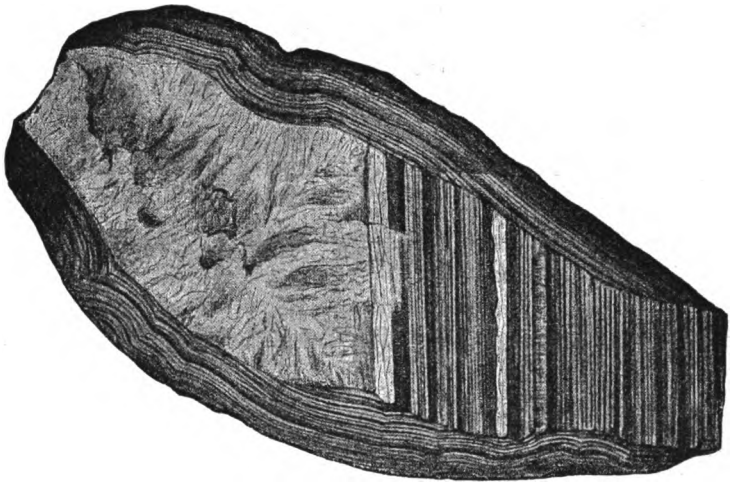


Fig. 9.

Achatmandel aus Uruguay. (Nach G. Gürich.)

oben konnte eine Eisenlösung rascher eindringen als von den Seiten. Daß eine Wiederauflösung einer Kieselsäuregallerte unter gewissen Vorbedingungen durch eine Temperatursteigerung erfolgen könne, das haben die Untersuchungen von E. Jordis und W. Hennis dargetan.[1])

Aber in diesem Falle sprechen ebenso viele Gründe dafür, daß die horizontal gelagerte Partie durch eine Art von Sedimentation zustande gekommen sei. Oder es ist möglich, daß an dieser Stelle die Kieselsäuregallerte unter Bildung von Absätzen aus einer kolloiden Lösung gewachsen sei, wie sich dies ebenfalls experimentell nachahmen läßt.[2])

---

[1]) E. Jordis u. W. Hennis, Journ. f. prakt. Chem., N. F. **77**, 238 (1908); **81**, 289 (1910).

[2]) R. E. Liesegang, Wachsende Kieselsäuregallerten, Koll.-Zeitschr. **10**, 273 (1912).

Digitized by Google

Die Probleme, welche diese und andere Achattypen bieten, sind nur zum kleinen Teil gelöst. Man darf auch bei ihrer Beantwortung nicht vergessen, daß die Arbeitsmethoden der Natur sehr reichhaltig sind, und daß sie oft genau den gleichen Effekt mit sehr verschiedenen Mitteln erzielt. Es wäre jedenfalls falsch, hier die Theorie der rhythmischen Fällungen als die alleinseligmachende zu proklamieren.

XII.
Verwitterungsringe.

Noch bei einer ganzen Reihe anderer geologischer Gebilde ist es möglich, manchmal sogar höchst wahrscheinlich, daß rhythmische Fällungen bei ihrer Genese beteiligt waren. Wenigstens ist es in gleichem Maße berechtigt, dieses Prinzip zur Erklärung heranzuziehen, wie dasjenige der von außen hinzukommenden Schwankungen. Wieder soll hier mit bewußter Einseitigkeit mehr Partei für das erstere ergriffen werden. Denn die andere Auffassung hat schon so viele Verteidiger gehabt, daß es dem orientierten Leser nicht viel schaden wird, wenn sie hier etwas stiefmütterlich behandelt wird.

Nur in einer einzigen der weiter zu behandelnden rhythmischen Fällungen soll noch einmal auf ein für den Ablauf der hierzu notwendigen Diffusionsvorgänge so ideales Bettmaterial zurückgegriffen werden, wie es der Achattheorie zugrunde gelegt werden konnte. Diese Gelegenheit bietet sich bei der Behandlung einiger Goldvorkommen im Quarz. Sonst hat man es mit einem in geringem oder hohem Grade inhomogenen Substrat zu tun, wie es die meisten Gesteine darstellen. Wenn sich trotzdem hier oder dort nur eine geringe Störung des Diffusionsfortschritts und der rhythmischen Fällung zeigt, so ist dies eigentlich für die Geologie noch von größerem Interesse.

Alle diese anderen Fälle, in denen derartiges möglich ist, könnten summarisch aufgezählt werden, da es im Prinzip ohne Bedeutung ist, ob die naszierende Fällung aus Eisenhydroxyd oder Calciumcarbonat, Kieselsäure, metallischem Gold usw. besteht. Aber es ist deshalb vorteilhafter, die Entstehung dieser Gebilde einzeln und eingehender zu behandeln, weil dies ein Jonglieren mit mehreren der schon besprochenen Prinzipien gestattet.

So wird beim Gold noch einmal der Unterschied der endogenen, perigenen und exogenen Reaktionen in Erinnerung gebracht werden

Digitized by Google

können. Die Bedeutung der Diffusionen bei metasomatischen Vorgängen und ferner das neue Prinzip der festen Diffusionsbahnen kommen beim Studium der Erzschläuche zur Sprache. Die hier zunächst zu betrachtenden Phänomene, welche H. Leitmeier zusammenfassend als Verwitterungsringe bezeichnet hat,[1]) werden zugleich noch einmal die Lehre vom Verhalten der Ecken und Kanten zur Anwendung gelangen lassen usw. —

Leitmeier definiert die Verwitterungsringe folgendermaßen: „Dies ist eine Erscheinung, die in der Natur nicht so selten vorkommt, aber meines Wissens nirgends ausführlicher behandelt worden ist. Sehr häufig auf sehr feinkörnigen Sandsteinen bemerkt man eine ringförmige Zeichnung, die ihrem Aussehen nach recht gut mit den Jahresringen der Baumstämme verglichen werden kann." Knorr verglich sie in seiner Sammlung von Merkwürdigkeiten der Natur mit einer Asteinmündungsstelle in einem gesägten Brett. „Die Zeichnungsfarbe ist gewöhnlich ein bald lichteres, bald dunkleres Gelbbraun, seltener schwarz. Es handelt sich wie bei den Dendriten um Eisenhydroxyd und Manganhydroxyd. Ersteres scheint hier häufiger zu sein."

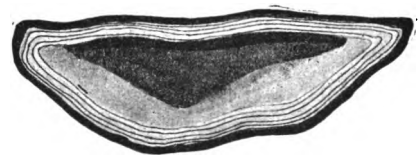


Fig. 10.
Nachahmung der Verwitterungsringe durch H. Leitmeier und F. Cornu.

Mit Recht macht Leitmeier einen prinzipiellen Unterschied zwischen den nur zweidimensionalen und den dreidimensionalen, also in Form von konzentrischen Kugelflächen ausgebildeten Liniensystemen. Sie haben nach ihm alle das gemein, „daß sie einen gewissen Grad der Verwitterung des Mediums, in dem sie auftreten, voraussetzen".

Danach will also Leitmeier mit seiner Bezeichnung nicht den Eindruck erweckt wissen, daß die Verwitterung selber unbedingt auch die Bänderung oder Schalenstruktur bewirkt habe. Er will nur etwas über den Zustand des Mediums aussagen, in welchem diese rhythmischen Fällungen vor sich gingen. Es ist sehr wichtig, diese scheinbare philologische Spitzfindigkeit zu betonen. Denn H. Leitmeier und F. Cornu, welche überhaupt zuerst eine Beziehung dieser geologischen

[1]) H. Leitmeier, Über Dendriten und Verwitterungsringe und ihre Beziehungen zu den von Liesegang und Bechhold studierten Erscheinungen, Koll.-Zeitschr. **4**, 277 (1909).

Digitized by Google

Geschehnisse zu denen feststellten, welche bei der Entstehung der Silberchromatpräparate vor sich gehen, haben den folgenden Versuch zur Nachahmung der Verwitterungslinien angestellt: Ein Stück Gelatinegallerte wurde erst in Kaliumchromatlösung, dann in Silbernitratlösung eingelegt. „Beim Durchschneiden des Gelatinestücks zeigen sich nun Bänderungen, die genau den Umrissen des Gelatinestücks folgen." — Hier handelt es sich also um eine Imprägnation.

Imprägnation und Verwitterung sind aber nach der normalen Auffassung zwei grundverschiedene Geschehnisse. Zwar wird auch dem, was man gewöhnlich als Verwitterung bezeichnet, unbedingt die Imprägnation mit Sauerstoff oder Kohlensäure oder anderen Stoffen vorhergehen müssen. Aber da sich meist lösliche und nicht, wie bei dem angeführten Versuch, unlösliche Zersetzungsprodukte dabei bilden, überwiegt die Wegfuhr, und für das Gesamtresultat ist der Ausdruck Imprägnation nicht passend.

Eigentlich sollte also das, was durch Imprägnation mit Metallverbindungen zustande kommt, prinzipiell von den Wirkungen der Verwitterung getrennt werden. Aber leider ist das gerade bei denjenigen Phänomenen, welche Leitmeier fassen wollte, vorläufig noch nicht immer möglich. Und deshalb ist die Benutzung eines neutralen Ausdrucks, wie es das Wort „Verwitterungsring" durch die Definition Leitmeiers geworden ist, solange wohl empfehlenswert, wie die Verhältnisse noch nicht ganz geklärt sind.

Zunächst könnte man denken, es sei für den Analytiker eine ungemein einfache Sache, festzustellen, ob ein Gesteinsblock, der außen eine tiefgefärbte Brauneisenzone zeigt, diese durch Imprägnation von außen empfangen hat. Hat man anstehendes, unverändertes Gestein zur Verfügung, so ist der Befund einer richtig angestellten Analyse allerdings ausschlaggebend. Aber gewöhnlich verglich man den Eisengehalt der Peripherie und des Kernes des „verwitterten" Blockes. Bei dieser Methode kann man aber mit gutem Gewissen nur zu einem negativen Resultat kommen: man kann bei Feststellung der gleichen Eisenmengen innen und außen sagen, daß Imprägnation nicht vorliege; daß z. B. das Eisen nur aus der Oxydulform in die Oxydform übergegangen sei. Findet man aber in der Kruste mehr Eisen als in den inneren Partien, so darf man durchaus nicht gleich behaupten, der Mehrgehalt der Peripherie stamme von außen. Denn das Innere kann sekundär verarmt sein. Die eisenreiche Kruste kann sich auf Kosten des tiefergelegenen Eisens gebildet haben. Die Bildung des metallfreien Kernes bei Versuch XXVIII ist ein passender Beleg hierzu. Die Zemen-

Digitized by Google

tationszone hat sich hier nicht durch einen Zutritt von außen, nicht durch eine Imprägnation (gesehen aus der Perspektive des Metallsalzes) gebildet, sondern durch eine Auslaugung der tieferen Zone. Daß dies selbst in solchen Dimensionen möglich ist, wie sie sich in den sekundären Teufenunterschieden der Erzlagerstätten finden, wird sich später bei der Besprechung einiger Goldvorkommen in Quarz zeigen. — Man könnte zu dieser, auch für die Erklärung der Zementationszone von Eisenerzlagerstätten wichtigen Angelegenheit bemerken, daß die Verhältnisse doch ganz anders liegen als bei den Goldversuchen von E. Hatschek und A. L. Simon. Denn diese gehen aus vom Vorhandensein eines löslichen Goldsalzes in der Kieselsäuregallerte. Findet man nun Siderit oder Olivin usw. im Innern des analysierten Gesteinsblocks, so könnte man auf dessen Unfähigkeit, zur Peripherie zu diffundieren, hinweisen. Aber auch diese Ansicht ist nicht immer ganz einwandfrei. Denn es kann Kohlensäure dem Sauerstoff vorausdiffundiert sein und durch Diffusibelmachen des Eisens eine partielle Auslaugung bewirkt haben.

Aber noch mehr als diese — natürlich nicht immer zutreffende — Analysenkritik wird ein anderes den Wunsch nach einer vorläufigen neutralen Bezeichnung gerechtfertigt erscheinen lassen. Es ist die Tatsache, daß durch die Diffusionen fast genau die gleichen Strukturen zustande kommen können, ob man nun das Metallsalz bei Versuch XXVIII der Gallerte zusetzte oder ob man den zuerst metallfreien Gallertklumpen (bei der Leitmeierschen Anordnung des Versuchs) mit Metallsalz imprägnierte.

Vor noch einer anderen voreiligen Schlußfolgerung sei gewarnt: Es kommt häufig vor, daß man in einem anstehenden zerklüfteten Gestein die feinen Fugen mit Eisenhydroxyd erfüllt findet. Zeigen dann die einzelnen Blöcke die periphere starke Pigmentierung durch Brauneisen, so ist man allzu geneigt, daran zu denken, daß auf der offenen Bahn das Eisen von außen zugeführt wurde. Aber es brauchte durch diese, oft kapillarweite Spalten nur Wasser, Kohlensäure und Sauerstoff einzutreten. Das Eisen in den Fugen konnte dann aus dem Gestein selbst stammen. Die zuerst vorhandenen geringen Mengen von Sauerstoff konnten zu einer anfänglichen exogenen Fällung: zur Lateralsekretion führen. Und erst später konnte die mehr oder weniger tiefgreifende endogene Reaktion erfolgen. — Daß in vielen Fällen die Imprägnation mit einer von außen hinzutretenden Eisenlösung das Wahrscheinlichere, oft sogar gewiß Zutreffende ist, braucht nicht besonders betont zu werden.

Digitized by Google

Ebenso wie bei den anderen Phänomenen ist auch hier keine vollständige Aufzählung aller Einzelfälle angestrebt. Nur auf die allgemeinen Prinzipien soll hingewiesen werden. Diese lassen sich an einigen willkürlich herausgegriffenen Beispielen illustrieren. (Zufällig vorliegende Handstücke.) Sediment- und Eruptiv-Gesteine mögen dabei miteinander abwechseln, um zu zeigen, daß es bei der mehr oder weniger scharfen Ausbildung der Zeichnung meist mehr auf das Morphologische als auf die chemische Zusammensetzung ankommt. Maßgebend bei der Auswahl sei nur, daß die Hauptmasse des Gesteins als Bettsubstanz funktioniere, daß sie nur der zu Diffusionsvorgängen geeignete Ort sei, in der Hauptsache aber zunächst noch nicht selber chemisch umgewandelt werde. Vorgänge in Kalksteinen, bei welchen die Metasomatose meist erheblich überwiegt, seien deshalb hier ganz außer acht gelassen. Eine andere Beschränkung sei die ausschließliche Beachtung von solchen Strukturbildungen, welche durch Eisenverbindungen herbeigeführt werden.

Einleitend sei die äußere leuchtend rote Zone der im Verwitterungslehm gefundenen Jadeitblöcke erwähnt, obgleich hier keine eigentliche Linienstruktur ausgebildet ist. Denn es zeigt sich daran, daß selbst in einem so außerordentlich dicht gefügten Medium eine wenn auch nur äußerst langsam fortschreitende Diffusion möglich sein muß.

Ebenso geschlossen ist die Verwitterungsrinde der von Th. Wegner erwähnten Diabase von Heringhausen.[1]) Bei einem Stück von Brauneisen von 44 cm Durchmesser hat die äußere, braune Zone eine Breite von durchschnittlich 14 mm. Der grünlichschwarze Kern zeigt schon ein auffallendes Rundungsbestreben. — O. Mügge legte daneben einen Diabasbrocken vom Ramsenweg bei Braunlage im Harz, welcher außen und innen die nämlichen Farbenunterschiede zeigt. Hier ist es, im Gegensatz zum vorigen, berechtigt, von Verwitterungsringen zu sprechen. Die Struktur ist allerdings auch noch verhältnismäßig sehr einfach. Die allseitige Verwitterungszone geht hier 10 mm tief. Sie ist aber nicht homogen, sondern zeigt zwei deutliche Absätze.

Sollte es sich hier wirklich um den allerersten Anfang von rhythmischen Fällungen handeln, so müßte man zur Erklärung des Unterschieds bei dem sonst gleichen Material an die folgende Tatsache denken: Nimmt man bei den Silberchromatexperimenten eine zu hohe Konzentration desjenigen Salzes, welches sich in der Gallerte befindet,

[1]) Th. Wegner, Führer zu den Exkursionen bei Gelegenheit der 5. Jahresversammlung der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft zu Münster 1912.

Digitized by Google

so lagert sich der Niederschlag in zusammenhängender Form ab. Auch bei Achaten findet man zuweilen diese ungebänderte Art des Niederschlags. Ist die Konzentration der aufeinander reagierenden Materialien nicht im richtigen Verhältnis zueinander, so bleibt der Fällungsrhythmus aus. Bei einer kleinen Verschiebung der Konzentrationsverhältnisse kann er dagegen auftreten. Also nicht allein der Chemismus allein ist maßgebend hierbei.

Zur gleichen Kategorie wie die Struktur des letztgenannten Diabases könnten diejenigen in den Quarzkeratophyren von Ober-Albaum in Westfalen gehören. Nur sind die Dimensionen größere. An der Peripherie der Blöcke sitzt eine 95 mm breite dunkelviolettrote Zone. Darauf folgt eine solche von 50 mm, welche kaum stärker gefärbt ist als der unveränderte Kern. Daran schließt sich nach innen hin ein 35 mm breites braunes Band, und hierauf der noch nicht mit solchen sekundären Niederschlägen durchtränkte helle Kern. Die Kontur des letzteren weicht gewöhnlich schon erheblich von der Kontur des Gesamtgesteins ab. Man sieht eine ganz auffallende Tendenz zur Kugelbildung.

Die während der Oberkoblenzzeit stattgefundene Quarzkeratophyreruption hatte viele Schieferstücke mit emporgerissen. Befinden sich diese in dem von der Verwitterung noch nicht ergriffenen Kern, so sind sie unverändert schwarz geblieben. Diejenigen, welche in der dunkelsten Außenzone sitzen, sind dagegen gebleicht. Wahrscheinlich hat hier das Eisen als Katalysator für die Oxydation des Bitumens gewirkt. Ein besonders interessanter Block ist durch M. Naumann in die Sammlung des mineralogischen Instituts in Halle gelangt. Ein größeres Stück Tonschiefer sitzt hier gerade an der scharfen Grenze der violettroten und der hellen Zwischenzone. In letzterer ist er schwarz, in der anderen dagegen gebleicht. Die Diffusionsgrenze ist also auch in diesem Einschluß vollkommen innegehalten.

Liegt hier nun eine Imprägnation mit einer von den freien Oberflächen und den Spalten herkommenden Eisenverbindung vor? Oder wanderte Eisen dem eindringenden Sauerstoff entgegen?

Eine vermittelnde Theorie, die übrigens ebenfalls nahe Beziehungen zu dem Experiment von Leitmeier hat, wäre gerade hier möglich: daß nämlich in einer viel früheren Epoche eine Eisenoxydulverbindung vordrang. Sie zementierte das Gestein bei ihrer auch später noch andauernden Ausbreitung in die Tiefe bis zur Grenze zwischen der dritten braunen Zone und dem unveränderten Kern. Sehr viel später gelangte das Gestein in den Wirkungsbereich des Sauerstoffs. Indem nun

Digitized by Google

Brauneisen an der Peripherie gebildet wurde, wanderte Eisen nach diesen Orten hin. Ursprünglich hatte es sich zentripetal bewegt, jetzt tut es dies zentrifugal. Dadurch entstand der helle, 50 mm breite Hof, der die „Oxydationszone" von der „Zementationszone" trennt. — Das wäre also noch eine etwas andere Deutung für solche verhältnismäßig einfachen Diffusionsphänomene.

Während hier nur Vorstufen zu den rhythmischen Fällungen vorliegen, kommen letztere selber in hohem Grade für die Erklärung jener zahlreichen feinen eisenreichen Banden in Betracht, welche man in konzentrischer Anordnung häufig in Quarzitblöcken findet. Die Feinkörnigkeit des Mediums begünstigt ihre Regelmäßigkeit. Oft ist die einzelne dunkle Linie nur 2 mm breit, und es folgen sich auf einem Raum von 5 cm zehn derselben.

Auch die anfangs von Leitmeier erwähnten Bänderungen in feinkörnigen Sandsteinen gehören hierher. Bei Buntsandsteinen werden die Verhältnisse zuweilen außerordentlich verwickelt dadurch, daß für einen Teil ihrer Struktur die Entstehungstheorie von J. Walther zuzutreffen scheint,[1]) während ein anderer Teil nach dem Leitmeierschen Prinzip zu erklären wäre. Schichtung und epigenetische chemische Bänderung können also in einem Stück vorkommen.

Bei einem anderen Sedimentgestein, nämlich den Grauwacken aus dem Unterkoblenzhorizont von Landsberg im Weiltal, findet man außerordentlich stark ausgeprägte, durch hellgelbe und tiefbraune Eisenpigmente bedingte Folgen von Verwitterungsstreifen. Es wäre verfrüht, über die Chemogenese dieser seltsamen konzentrischen Gebilde schon etwas auszusagen. Ein anderes ist der Anlaß, über sie zu sprechen. Dieses Gestein ist nämlich stellenweise dicht erfüllt mit Spirifer und anderen Fossilien. Merkwürdigerweise wird der Verlauf der hellen und dunklen Linien nicht im mindesten gestört durch diese Einlagerungen. Es liegt also hier ein wichtiges Pendant zum Verhalten der Tonschieferbrocken im Albaumer Quarzkeratophyr vor.

Im Melaphyr z. B. vom Glasberg bei Darmstadt zeigen sich dort, wo er dem Einfluß der Atmosphäre schon etwas ausgesetzt war, feine gelbbraune bis braune Linien. Oft haben sie nur einen Durchmesser von ½ mm und Abstände von 10—16 mm. Eine regelmäßige Aufeinanderfolge von wenigstens sechs Linien ist häufig. Sie laufen den durch Spalten gebildeten Oberflächen parallel und haben Neigung, ins Konzentrischschalige überzugehen, wenn Blöcke ringsum isoliert sind. —

[1]) J. Walther, Das Gesetz der Wüstenbildung (Berlin 1900).

Digitized by Google

Wenn auch die Regelmäßigkeit der Linienfolge eine bessere ist als diejenige in den schon beschriebenen Quarziten, so wäre dies noch kein Anlaß, auf sie in dieser nicht das Deskriptive, sondern nur das Prinzipielle behandelnden Arbeit einzugehen. Diese durch Ablagerung von Brauneisen bedingten Bänder zeigen noch folgende Eigentümlichkeit: Zerschlägt man solchen Melaphyr, so offenbart sich die Neigung zur Ausbildung deutlicher Absätze an den gelbgefärbten Lagen. Die Pigmentierung hat also einen, wenn auch geringen Einfluß auf das mechanische

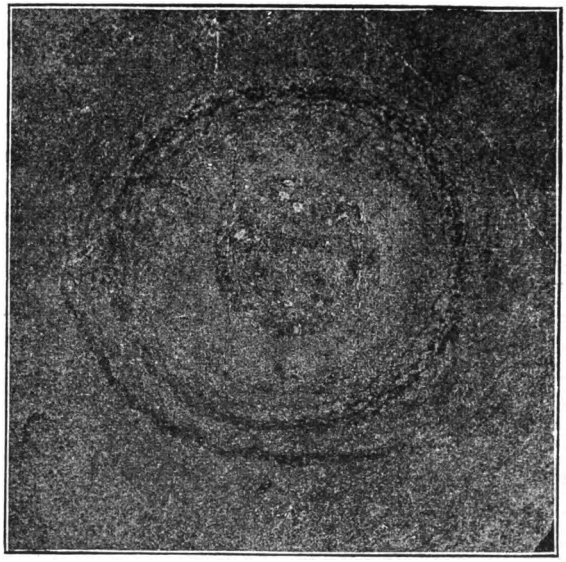


Fig. 11.

Blasenzug aus dem Melaphyr des Glasbergs bei Darmstadt mit konzentrischer Bänderung des Nebengesteins. ($^2/_5$ d. nat. Gr.) (Nach G. Klemm.)

Verhalten des Gesteins ausgeübt. Und dies kann überleiten zu der auffallendsten konzentrischschaligen Verwitterung, nämlich zu derjenigen beim Basalt.

Zuvor möge nur noch betont werden, daß dieser Melaphyr überhaupt zur Ausbildung derartiger Strukturen disponiert ist. Im Prinzip findet hier das gleiche statt, was an anderen Stellen innerhalb seiner, mit Kieselsäuregallerte ausgefüllten Mandelräume vor sich geht. — G. Klemm[1]) hatte am gleichen Fundort eine Art von Bänderung nach-

[1]) G. Klemm, Über die sog. „Kontraktionszylinder" aus dem Melaphyr von Darmstadt, Centralbl. f. Min. usw. 1903, 217.

Digitized by Google

weisen können, welche keine Beziehung zu freien Oberflächen hat. Sie umrandet nämlich die im Melaphyr aufgestiegenen, oft 15 cm im Durchmesser erreichenden zylindrischen oder konischen Blasenzüge. Auch ihre Linien sind rostbraun und bestehen aus einem Eisenpigment. — Wenn auch Klemm damals die Mitwirkung der rhythmischen Fällungen bei ihrer Genese noch nicht andeuten konnte, so war doch der Angriff von E. Küppers unberechtigt, wenn er schrieb, „daß durch Verwitterung allein konzentrische Kugel- resp. Zylinderschalen nie entstehen können". Und wenn er fortfährt: „Auch die konzentrische rostfarbige Bänderung des Melaphyrs um den Blasenzug kann nie so entstanden sein. Die genannten Gebilde sind Produkte der Kontraktion; die Verwitterung begünstigt nur ihr Hervortreten."[1]) — Wie sie durch Diffusionen entstanden sein können, das mögen die späteren Untersuchungen über die Erzschläuche illustrieren.

Die Basalte lassen bei einer Art der Verwitterung die Sonderung der Schalen in so hohem Maße eintreten, daß man die Gebilde wie Zwiebeln entblättern kann. Außerdem macht sich hierbei im stärksten Grade das Rundungsbestreben geltend. Die durch Erosion freigelegten innersten Kerne, welche man z. B. in Steinheim findet, könnte man wegen ihrer vollkommenen Kugelform fast für vulkanische Bomben halten.

Die Disposition hierzu ist hauptsächlich durch die bekannte säulige Absonderung, welche infolge einer Innenschrumpfung des sich abkühlenden Magmas eintritt, bedingt. Quersprünge der Säulen treten hinzu, und so hat man es vor dem Eintritt einer Verwitterung mit einer Einteilung der anstehenden Masse in lauter parallelepipedische Stücke zu tun. Die Mehrzahl der Petrographen rechnet jetzt damit, daß dies die Vorstufen jener Käseformen seien, deren Vorkommen in Bertrich am bekanntesten ist. Auch den wollsackartigen und kugeligen Graniten usw. wird eine ähnliche Herkunft zugeschrieben. Vorstellungen, wie sie J. Roth in seiner zusammenfassenden Arbeit über „die Kugelformen im Mineralreiche" (1844) entwickelt hatte, daß nämlich hier Oberflächenspannungen wie bei der Bildung von Flüssigkeitstropfen im Spiel gewesen seien, hat man meist verlassen. Die Ansicht, daß eine stärkere Verwitterung der Ecken und Kanten die ursprünglich parallelepipedischen Stücke so umforme, ist an Stelle der Ideen von Roth und anderen getreten. Nur fehlte noch eine Erklärung für die Ursache sol-

[1]) E. Küppers, Kontraktionszylinder und Blasenzüge aus dem Melaphyr von Darmstadt, Zentralbl. f. Min. usw. 1902, 521.

Digitized by Google

cher Verwitterungsart. Denn im Anstehenden wenigstens, und ferner in jenen Fällen, wo die Verwitterungsprodukte trotz ihrer Zusammenhanglosigkeit am Entstehungsort liegen blieben, konnte man nicht recht mit jenen Schleifwirkungen rechnen, welche die Überführung in die Kugelform bei einem Geröll so selbstverständlich machen. Darüber vermögen nun jene Diffusionsvorgänge Auskunft zu geben, welche im Kapitel über das eigenartige Verhalten der Ecken und Kanten dargestellt wurden.

In Steinheim und an vielen anderen Orten ist das Material der Ecken und Kanten im anstehenden verwitterten Basalt noch in relativ fester Form erhalten. Aus jedem der einzelnen Blöcke ist ein aus vielen losen Schalen zusammengesetztes Gebilde geworden. Zuweilen erreichen dieselben einen Durchmesser von mehr als 20 cm. Dabei sinkt die Dicke der ineinandergeschachtelten Schalen in den inneren Partien bis auf 2 mm. Die äußeren Schalen folgen den Umrissen des Blockes. Nach innen hin nähern sie sich immer mehr der Form von Kugeloberflächen. Der oft nur wenige Zentimeter große Kern ist manchmal vollkommen rund.

Die Grenze jeder Schale ist durch eine erhebliche Anreicherung von Brauneisen gebildet. Dessen zementierende Wirkung schafft dort einen höheren Grad von Festigkeit.

Ein einwandfreier Beweis dafür, daß es sich bei der Entstehung dieser Lagen nur um rhythmische Eisensalzfällungen gehandelt haben könne, ist natürlich hier vorläufig ebensowenig zu erbringen, wie bei den anderen Verwitterungsringen. Es ist aber doch wenigstens auf dieser Grundlage jetzt überhaupt ein Erklärungsversuch für die Verwitterungsstruktur dieser und mancher anderer Ergußgesteine möglich.

Auch bei verwitternden Sedimentgesteinen kann es zu solchen Sonderungen kommen. Th. C. Hopkins stand noch vor unlösbaren Rätseln, als er eine Anzahl von Fällen von zentrisch fortschreitender Verwitterung, z. B. bei Tonschiefern beschrieb.[1]) Die Abrundung der Peripherie, also die anfängliche Bildung von ellipsoidischen Massen schien ja nicht sonderbar. Aber nun fanden sich darin zentrisch kleinere Absonderungen, die weder in der Zusammensetzung noch in der Struktur von den äußeren Partien abwichen. Die Unabhängigkeit ihrer Form von den Grenzflächen des ganzen Blockes, ferner von den Schieferungs- und anderen Flächen mußte es Hopkins schwer machen, eine Antwort auf die Fragen zu geben, „ob die Mitte solcher Ellipsoide etwa

[1]) Th. C. Hopkins, Concentric weathering in sedimentary rocks, Bull. Geol. Soc. Amer. 9, 427 (1897).

Digitized by Google

zuerst oder zuletzt erhärtete Teile des Sediments anzeigen, oder ob die Struktur erst durch Vorgänge nach dem Erhärten sich ausbildete."

Daß übrigens in solchen Fällen Austrocknungsvorgänge wirklich bei der Strukturbildung beteiligt sein können, geht aus den früheren Mitteilungen über die durch Trocknung herbeigeführten Diffusionen hervor (Versuch XXVII). Es wurde dort außerdem gezeigt, daß eine chemische Umsetzung dabei nicht unbedingt notwendig sei. Ein hier auftretendes ruckweises Auskristallisieren kann allein schon zu konzentrischen Bänderungen führen. —

Streng zu unterscheiden von den bisher beschriebenen Verwitterungsringen, welche sich durch die ganze Masse hindurchziehen, also dreidimensional ausgebildet sind, sind natürlich jene zweidimensionalen, welche man zuweilen auf den Spaltflächen von Kalksteinen, auf Schieferungsflächen usw. findet. Sie sind Zeichen dafür, daß das durch Austrocknung verschwindende Wasser, daß der eindringende Sauerstoff usw. sich hauptsächlich innerhalb des Spaltraums bewegte. Die Salze der Feuchtigkeit, welche letzteren ausfüllte, gerieten in Diffusionsbewegung und kamen rhythmisch zur Fällung. Das eigentliche Wesen dieses Vorgangs, welcher zuweilen neben der Schichtung und Schieferung noch eine dritte Strukturart schafft, ist also wieder das gleiche wie bei den durchgehenden Verwitterungsringen. Nur verlief der Prozeß hier in einem ganz flachen Medium.

XIII.

Die Entstehung von Goldlagerstätten.

„Die Herkunft des Goldes in den Konglomeratflözen des Witwaterrandes ist rätselhaft. Man hat so ziemlich alle in Betracht kommenden Entstehungsweisen behauptet, aber ein jeder Erklärungsversuch hat bisher den beobachteten Tatsachen nicht völlig gerecht werden können."

So leitete A. Bergeat 1907 die Besprechung all jener Theorien ein. Und für manches andere Goldvorkommen hätten die gleichen Worte gelten können.

Nachdem die Seifentheorie von Schenck wegen der scharfkantigen Form des Goldes hatte ausgeschieden werden können, spielten in den Diskussionen hauptsächlich zwei Fragen eine große Rolle.

Die eine charakterisiert J. Kuntz in einigen Worten, die er A. Stelzner widmet: Dieser war „ein Anhänger der Präzipitationstheorie,

Digitized by Google

aber nicht etwa deshalb, weil ihn diese mit Bezug auf die Konglomerate befriedigt hätte, sondern weil er für die Annahme einer der beiden anderen Theorien auf noch größere Schwierigkeiten zu stoßen schien. Er wollte sich erst dann für die Infiltrationstheorie erklären, wenn es gelänge, goldhaltige Zuführungskanäle zu den Konglomeraten nachzuweisen."[1]) — Sobald man auch mit der Fortbewegung gelöster Materie durch Diffusion rechnet, ist das, was Stelzner als Vorbedingung für die Berechtigung einer Imprägnationstheorie annahm, nicht mehr notwendig.

Die zweite Schwierigkeit war durch die Tatsache gegeben, daß der goldführende oder reine Pyrit sowohl in den Konglomeraten, wie in den benachbarten Sandbänken häufig in bandförmiger Anordnung vorkommt. Man glaubte, daß sie sich „kaum anders deuten lassen dürfte, als durch eine schichtige Ablagerung des Erzes, und die jedenfalls durch Annahme einer späteren Imprägnation nicht erklärt würde, vielmehr alsdann als ein merkwürdiger Zufall gelten müßte."

Die Einführung des Begriffs der rhythmischen Fällungen in die Geodynamik benimmt auch dieses Hemmnis für die Annahme einer nachträglichen Imprägnation. Als echte Schichtung war nämlich jene Struktur auch nicht leicht zu erklären gewesen. So bemerkte L. de Launay 1896: „Der goldführende Pyrit umhüllt stets die Quarzgerölle, auf deren Oberfläche er sich niedergeschlagen zu haben scheint, oder er bildet unregelmäßige Bänder in dem quarzigen Zement. In gewissen Fällen setzt er gebänderte Streifen zusammen, entweder parallel der allgemeinen Schichtung oder schief dazu und entsprechend einer falschen Schieferung des Sediments."[2])

In einem gewissen Sinne sind auch Präzipitation und Imprägnation keine Gegensätze. Zum Zustandekommen jener Phänomene ist es notwendig, daß auf den Einzug eines löslichen Salzes eine Fällung desselben folge. Allerdings handelt es sich hierbei nur um eine Fällung im chemischen Sinne, d. h. um einen Übergang in die unlösliche Form, nicht um ein Zubodensinken.

Daß die Diffusionstheorie und die Annahme rhythmischer Präzipitationen in einer wenigstens halbfesten Masse manche Schwierigkeiten in der Erklärung einiger Goldvorkommen im Quarz beseitigen können, das haben die eingehenden Arbeiten von E. Hatschek und A. L.

---

[1]) J. Kuntz, Die Herkunft des Goldes in den Konglomeraten des Witwaterrandes, Monatsber. d. Dtsch. geol. Ges. **60**, 172 (1908).

[2]) L. de Launay, Contr. à l'étude des gites métallifères (Paris 1897).

Digitized by Google

Simon gezeigt.[1]) Diese seien hier zum Teil wörtlich wiedergegeben. Dabei sei von vornherein betont, daß es diesen Forschern nur auf die Lösung der prinzipiellen Fragen ankam, d. h. aus ihrer Versuchsanordnung soll nicht herausgelesen werden, daß das Gold in gelöster Form vor seinem Reduktionsmittel vorhanden gewesen sei, oder umgekehrt. Sie suchen ferner nicht nach der Herkunft des Reduktionsmittels, bringen dasselbe nicht, wie F. W. Voit,[2]) mit organischen Resten oder, wie andere meinen, mit dem Pyrit in Zusammenhang. Vielmehr wollen sie dadurch, daß sie die Wirksamkeit von allerlei verschiedenen Reduktionsmitteln besprechen, die Entscheidung für den einen oder anderen Vorgang vorläufig noch hinausgeschoben wissen.

Versuch XXX ist eine Wiederholung der Experimente von Hatschek und Simon: „Eine Wasserglaslösung vom spezifischen Gewicht 1,16 oder eine 15—20prozentige Lösung von kristallisiertem Natriumsilicat wird mit einem geringen Überschuß von Salzsäure versetzt und das Gemisch einige Tage dialysiert. Das erhaltene Sol wurde mit einer geringen Menge, gewöhnlich 1—2 ccm einer 1prozentigen Goldchloridlösung auf 10—15 ccm Sol versetzt und dann in Reagenzgläsern erstarren lassen." Als Reaktionsmittel kamen nicht allein wässerige Lösungen von Ferrosulfat, Natriumsulfit, Ameisensäure in Gegenwart von Ammoniak, Oxalsäure in Anwendung, sondern auch Gase, nämlich Schwefeldioxyd, Kohlenstoffmonoxyd, Wasserstoff, Leuchtgas oder Azetylen. Die wässerigen Lösungen wurden aufgegossen, die Gase wirkten dadurch ein, daß die Reagenzgläser in eine große, mit dem Gase gefüllte Glocke gehängt wurden.

Bei letzterer Versuchsanordnung zeigte es sich, „daß selbst bei wenig löslichen Gasen die Reaktion mit überraschender Schnelligkeit vor sich geht. Bei Azetylen z. B. beginnt sie fast augenblicklich und ist in einem 6 oder 7 cm tiefen Gele in ungefähr einer Woche beendigt, was mit den bei wässerigen Lösungen beobachteten Geschwindigkeiten durchaus übereinstimmt."

Je nach der Wahl des Reduktionsmittels oder auch nur der Konzentration desselben, sind die Resultate verschieden. So wurde mit Natriumsulfit ein kolloides rotes Gold in „ausgezeichneten Schichtungen" erhalten. Beim Leuchtgas gesellten sich dazu „zwei scharf begrenzte schwarze Schichten, zweifellos Kohle". Ameisensäure mit

[1]) E. Hatschek u. A. L. Simon, Die Reduktion von Gold in Kieselsäuregelen und die Entstehung von Goldlagern, Koll.-Zeitschr. **10**, 265 (1912).

[2]) F. W. Voit, Der Ursprung des Goldes in den Randkonglomeraten, Monatsber. d. Dtsch. geol. Ges. **60**, 112 (1908).

Digitized by Google

Ammoniak gab „oben und unten Gold in kolloider Verteilung — das Präparat ist dort tief violett und ebenso durchsichtig wie das reine Gel — und in der Mittelzone rotes Gold, ebenfalls deutlich geschichtet. Das mit Oxalsäure in der Kälte reduzierte Präparat sieht einem Aventurin ähnlich. Das Gold ist in Form kleiner, aber infolge ihres außerordentlich hohen Glanzes makroskopisch sichtbarer Kristalle vorhanden. Durch geeignete Wahl der Konzentrationen werden die Kristalle noch bedeutend größer. Die bei Oxalsäure bei 50—70° hergestellten Präparate enthalten hochglänzende Goldtäfelchen bis zu 2 mm Durchmesser." Ist die Konzentration der wässerigen Oxalsäurelösung zu niedrig, so können sich dadurch, daß zuerst Chlorgold nach außen diffundierte, Goldkristalle in der aufstehenden Flüssigkeit bilden. Nachher kann es aber noch zur endogenen Reaktion kommen. Azetylen färbt das Gel durch abgeschiedenen Kohlenstoff grauschwarz. Und hierin liegen glänzende Goldkriställchen.

Ebenso kann man natürlich das Reduktionsmittel dem Gel zusetzen und eine aufgesetzte wässerige Chlorgoldlösung eindiffundieren lassen. Auch hierbei sind je nach der Wahl der Konzentrationen entweder endogene oder exogene Reaktionen zu erzielen. — Es sei hinzugefügt, daß man noch eine kleine Modifikation des Versuchs anbringen könnte, wenn man die Verhältnisse speziell am Witwaterrand nachahmen will. Dort findet sich das Gold in dem die Quarzgerölle verkittenden Zement. Man müßte dazu das Reagenzglas zuerst mit locker gehäuften Quarzstücken füllen und diese mit dem chlorgoldhaltigen Kieselsäuresol übergießen, das dann bei seiner Gelatinierung die Imitation des Verkittungsmittels liefert.. Auch bei einer ganzen Reihe von Nachahmungen anderer geologischer Vorkommen wäre dies angebracht, da die Diffusion so häufig hauptsächlich in den mit Gelen oder Flüssigkeiten ausgefüllten Zwischenräumen erfolgen.

E. Hatschek und A. L. Simon bezeichnen als Resultate ihrer Versuche: „Abscheidung von kristallinischem Golde im Gele, an der Oberfläche desselben oder an beiden Orten; ausgezeichnet definierte Schichtungen; endlich, bei Benutzung von Kohlenwasserstoffen als Reduktionsmittel, die gemeinsame Abscheidung von Kohlenstoff und Gold. Alle diese Erscheinungen finden ihre Gegenstücke im natürlichen Goldvorkommen und lassen sich auf Grund der Versuche ungezwungen erklären. Vorausgesetzt ist nur, daß der goldführende Quarz, auf den diese Erklärung anzuwenden ist, aus einem Kieselsäuregel entstanden sei; eine Annahme, die wohl nicht zu gewagt ist." — „In erster Reihe erklären die bei verschiedenen Versuchen erhaltenen Liesegangschen Schichtungen in

Digitized by Google

einfachster Weise die sog. Bänderstrukturen, d. i. die Ablagerung des Goldes in parallelen Streifen im Quarz." Ferner wird dadurch erklärlich, weshalb Bänder von Graphit mit denen von Gold (auch Silber und Zinnoxyd) abwechseln.

Simon erinnert besonders an die Ader bei Coolgardie. Sie enthielt zwei Arten von Gold: „Die eine in den von Pyriten zurückgelassenen Hohlräumen, die andere, welche hier besonders interessiert, in sehr feiner Verteilung, in Form von länglichen, rostfarbigen Flecken, welche manchmal genügend lang waren, um das Aussehen von schmalen Bändern anzunehmen. Das Vorkommen von Pyrit zusammen mit Gold erklärt sich durch die Löslichkeit von Gold in Ferrisalzen. Die Reduktion von goldhaltigem Ferrisulfat führt zur Bildung von goldhaltigen Pyriten." Es wird angenommen, „daß eine aus den Salbändern stammende reduzierende Lösung auf eine gelatinöse Ader einwirke". „Auch der Bruch derartiger Quarze ist mit dieser Hypothese besser zu vereinbaren, als mit der bisher üblichen Annahme, daß solche Bänderstrukturen durch allmählichen Aufbau entstanden seien. Wäre dies der Fall, so müßte man wohl mit ziemlicher Sicherheit annehmen, daß der Quarz parallel mit den Bändern spaltbar sei. Das trifft aber nicht zu, da solche Quarze, welche sehr feinverteiltes Gold in Bändern enthalten, selten parallel zu diesen brechen, sondern gewöhnlich einen, quer durch mehrere Bänder laufenden, muscheligen Bruch zeigen." Ein Bruch in gleicher Richtung würde übrigens auch nicht gegen die Hypothese sprechen. Denn eine dichtere Goldanhäufung in einem Band würde auch einem vorher homogen gewesenen Material eine neue Spaltbarkeit verleihen können. Eine Gelatineschicht zerreißt beim Eintrocknen zuweilen da, wo sich eine dichte Silberchromatlinie findet.

Nimmt hier Simon eine gleichzeitige Entstehung von metallischem Gold und Pyrit an, so wird man in anderen Fällen mit einer frühzeitigen Bildung des Pyrits zu rechnen haben. Dabei braucht aber der zeitliche Unterschied relativ nicht größer gewesen zu sein, wie in jenen Fällen, in welchen z. B. Silberchromat als Formkatalysator dem sich etwas später bildenden Chlorsilber die Ablagerungsform vorschrieb. In wieder anderen Fällen kann das Gold natürlich viel später zugetreten sein.

Die chemische Herkunft des Reduktionsmittels, welches Pyrit und direkt oder indirekt metallisches Gold schafft, ist ursprünglich jedenfalls, wie in der Theorie der Lebacher Knollen, in organischer Materie zu suchen. Nur kann diese dort, wo ein „Pyritic-band" auf-

Digitized by Google

tritt, nicht so unmittelbar gewirkt haben, wie es F. W. Voit annahm. Denn dazu muß das Reduzierende wenigstens intermediär diffusibel gewesen sein. All die Möglichkeiten, welche hierzu in Betracht gezogen werden können, sollen hier nicht aufgezählt werden. Für die Diffusionslehre sind jene Vorstellungen wichtiger, welche man sich über die verschiedene örtliche Herkunft des Reduktionsmittels und andererseits der Goldlösungen macht.

Die eine Möglichkeit ist schon beachtet worden: Daß das Reduktionsmittel aus dem Nebengestein in die Kieselsäuregallerte einwandere. Diese Annahme von Hatschek und Simon könnte nebenbei erweitert werden zur Aufklärung einer Tatsache, welche den Theoretikern des Witwaterrandes besondere Schwierigkeiten bereitet hatte. Die Sandsteine und Quarzite des Nebengesteins erwiesen sich nämlich dort als ganz auffallend goldarm im Vergleich zu den Konglomeraten. Voit versuchte sich mit der üblichen Annahme zu helfen, daß die Konzentration der goldzuführenden Lösungen verschieden gewesen sei, als die Konglomerate und als das Nebengestein sich ablagerten. Nach den Gesetzen, welche im Kapitel über die endogenen und exogenen Reaktionen entwickelt worden waren, kann aber gerade ein zu großer Reichtum des Nebengesteins an Reduktionsmitteln dessen Imprägnierung mit Gold vereiteln.

Aus einer etwas anderen Perspektive gesehen, wenden auch Hatschek und Simon das Gesetz der endogenen, perigenen und exogenen Fällung an. Sie versuchen dadurch das Vorkommen von größeren Goldmengen im Ausgehen von Adern zu erklären, die selbst nur äußerst geringe Mengen von Gold enthalten. „Unter Annahme einer gelatinösen Ader erklärt sich dies derart, daß die Reduktion zufolge geeigneter Konzentrationsverhältnisse in einer, auf dem Gele stehenden Flüssigkeit stattgefunden hat. Letztere mag entweder eine Lösung des Goldsalzes oder des Reduktionsmittels — selbst gasförmige und schwach lösliche Reduktionsmittel sind hierbei keineswegs ausgeschlossen — gewesen sein, vorausgesetzt nur, daß dieselbe gegen die im Gele vorhandene so schwach war, daß die Reaktion in der Flüssigkeit und nicht im Gele stattfand.“ Neben den Konzentrationen kommen dabei natürlich auch die Verhältnisse der Diffusionsgeschwindigkeiten in Betracht. Ein nicht oder schwer diffusibles Reduktionsmittel würde mit der Zeit den Aufstieg des ganzen, im Kieselsäuregele vorhandenen Goldsalzes veranlassen können.

Eine perigene Goldfällung kann später auf die exogene folgen und so in geringer Teufe auch noch eine Konzentration veranlassen. Es

Digitized by Google

kommt, wie schon früher angedeutet wurde, alles nur auf die ursprünglichen und die sich während der Reaktion ändernden Konzentrationsverhältnisse der beiden Komponenten an, ferner auf deren Diffusionsgeschwindigkeiten, auf die Verfügbarkeit der entfernteren Reserven usw. an. Auch dann wäre dies der Fall, wenn man das Gold vom Nebengestein aus herkommen ließe und so auf die alten Lateralsekretionstheorien zurückgriffe.

Je ausgesprochener der Gallertcharakter der Kieselsäure damals war, desto größere Chancen waren zur vollkommenen Ausbildung der Diffusionsvorgänge vorhanden. Aus einer kleinen Nebenbemerkung Bergeats darf man aber vielleicht schließen, daß auch ein viel festeres Kieselsäurematerial noch Reaktionsort sein konnte, wenn auch nur in außerordentlich viel geringerem Maße. Bei der Betonung der Tatsache, daß sich das Gold im Witwaterrand „fast nur im Zement der Konglomerate findet", bemerkt er nämlich, daß es „nach Ansicht der meisten Beobachter höchstens als sekundäre Imprägnation in den Geröllen selbst beobachtet wird". Die wirkliche Existenz dieser, wenn auch nur minimalen Imprägnation wäre eine weitere Stütze der Diffusionstheorien.

XIV.

Zusammenhängende und konkretionäre Fällungen.

Bei den bisher dargestellten Reaktionen in Gallerten und anderen Medien, welche eine Lokalisation der festgewordenen Umsetzungsprodukte ermöglichen, waren zwei verschiedene Arten von Strukturen erörtert worden. Bei der einen erschien der Gesamtniederschlag in einer, wenigstens für das bloße Auge, zusammenhängenden Form (z. B. Chlorsilber). Die andere Art war die rhythmische Fällung (z. B. Silberchromat). Bei letzterer war wenigstens die Materie innerhalb einer Linie, Schicht oder Schale zusammenhängend.

Diesen Formen sei hier eine weitere gegenübergestellt, bei welcher sich der Niederschlag in gröberen Partikeln ansammelt. Diese können, als eine Abart der ersteren Form, in der ganzen Masse etwa gleichmäßig verteilt sein. Oder sie können sich in einzelnen Lagen anhäufen, während die Zwischenräume arm daran sind. In diesem Falle sind sie eine Abart der rhythmischen Fällungen.

Das sind Unterschiede, die einige Bedeutung als Pendants zu geologischen Phänomenen haben.

Digitized by Google

Allerdings muß nach Vornahme dieser Einteilung gleich betont werden, daß wieder etwas Relatives dabei in Rechnung gezogen werden muß; also das, was sich hier schon so häufig als Verwischer von Systemen gezeigt hat. Es kommt nämlich ganz darauf an, wie man den Niederschlag betrachtet. Sieht man ihn nicht nur mit dem bloßen Auge an, sondern mit dem Mikroskop oder gar mit dem Ultramikroskop, so wird er in den meisten Fällen ebenfalls dispers erscheinen: Zwischen sehr feinen Teilchen sind noch Zwischenräume. So gelang es z. B. K. Kieser, die Mehrzahl der von ihm gerade untersuchten Silberchromatlinien in Stücke von $^1/_{10000}$ bis $^1/_{500}$ mm Durchmesser aufzulösen. Andere waren dagegen mikroskopisch nicht auflösbar, und wieder andere so grob, daß das bloße Auge die einzelnen Teilchen erkannte.[1]) — Der Geologe teilt aber andererseits z. B. die Ergußgesteine teilweise auch nur nach der Größe der einzelnen Komponenten ein. Deshalb steht auch hier einer solchen nichts Prinzipielles im Wege, wenn man sich der Relativität bewußt bleibt. Es kommt hinzu, daß der Geologe auch bei den Feuersteinen, auf welche bald besonders Bezug genommen werden soll, einmal von Konkretionen spricht, dann aber mit ihrer bankförmigen Ablagerung rechnet. Und doch weiß er aus den Übergängen, daß die Genese der beiden Formen die gleiche sein muß. Dasselbe ist auch der Fall mit der üblichen Abtrennung der Kieselsäurekonkretionen in den Sanden von den Quarzitbänken andererseits, auf deren Zusammenhänge besonders W. Schübel aufmerksam gemacht hat.[2])

Füllt man ein höheres Becherglas mit einer etwas Kaliumbichromat enthaltenden Gelatinegallerte und überschichtet diese mit einer starken Silbernitratlösung, so entsteht, wie bei Versuch XXV, zuerst eine größere Anzahl von Silberchromatlagen, von denen jede einzelne zusammenhängend ist. In größerer Tiefe machen sich aber allmählich Störungen geltend. Da tritt z. B. in der Gegend, wo die nächste Fällung zu erwarten ist, ziemlich frühzeitig ein einzelner dunkler Punkt auf, der sich langsam vergrößert. Erst viel später bildet sich seitwärts von ihm die normale, zusammenhängende Lage aus. Sie ist durch einen breiten, silberchromatfreien Ring von dem zuerst gebildeten Körper getrennt. Diese Struktur bleibt dauernd erhalten. Je weiter

[1]) K. Kieser (u. R. E. Liesegang), Über die Bedeutung der hydrolytischen Spaltung der Gelatine für die Schichtenbildung des Silberchromats, Koll.-Zeitschr. **2**, 70 (1907).

[2]) W. Schübel, Über Knollensteine und verwandte tertiäre Verkieselungen, Zeitschr. f. Naturwiss. **83**, 161 (1911).

Digitized by Google

die Reaktion nach unten fortschreitet, desto häufiger werden solche Störungen. Schließlich kann eine ganze Lage aus lauter einzelnen groben Teilchen angedeutet sein und größere zusammenhängende Flächen ganz fehlen.

Die Ursache hierfür ist folgende: Je länger die Reaktion fortgeschritten ist, desto breiter werden die Höfe, desto weiter rücken die einzelnen Lagen auseinander. Die Niederschlagsbildungen folgen also

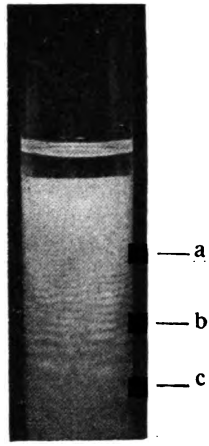


Fig. 12.
Rhythmische Bariumcarbonatfällung.
Nach E. Hatschek.
(Nat. Gr.)

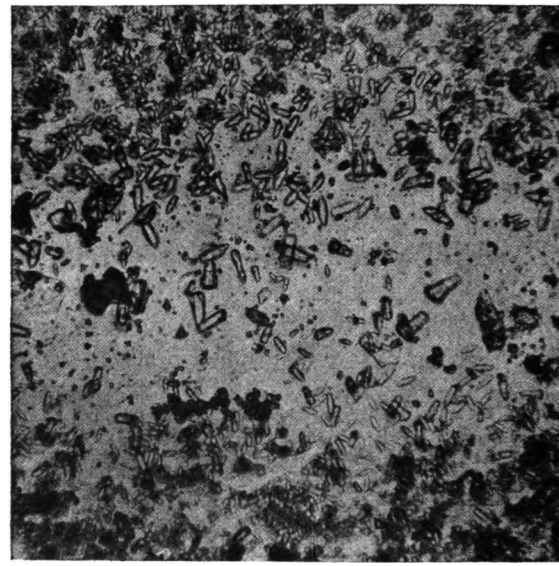


Fig. 13. 200fache Vergrößerung des bei a entnommenen Bariumcarbonats.

langsamer aufeinander, haben mehr Zeit zu ihrer Bildung. Ist nun in jener Gegend, wo die Niederschlagsbildung überhaupt erwartet werden kann, eine, wenn auch unsichtbare Menge einer verunreinigenden Substanz vorhanden, welche eine Beschleunigung der Ausfällung der übersättigten Silberchromatlösung herbeizuführen vermag, so bildet sich hier schon die feste Form derselben, ehe seitwärts jene (metastabile) Grenze erreicht ist, bei welcher auch ohne Keim die Ausfällung erfolgen muß. Diesem zuerst gebildeten Keim wandert nun aus der Umgebung weiteres Silberchromat zu und vergrößert ihn so lange, bis die allgemeine Erreichung der metastabilen Grenze eine weitere Diffusion hierhin unmöglich macht. — Auch in den höheren Lagen werden bei einer nicht vollkommen gereinigten Gelatine solche

Digitized by Google

Keimbildner vorhanden gewesen sein. Sie konnten aber nicht zu solch auffälliger Wirksamkeit gelangen, weil zur Diffusion von seitwärts wegen der raschen Ausbildung der Linie nicht genügend Zeit war. Die Größe solcher Gebilde hängt also ab von der Dauer der Übersättigung des Silberchromats.

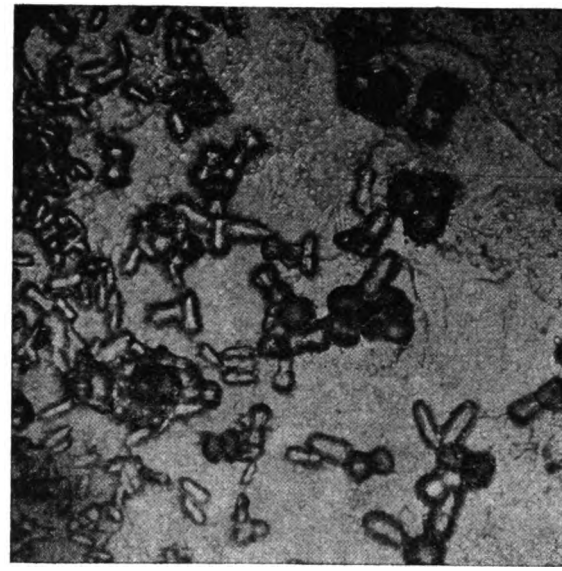


Fig. 14.

200fache Vergrößerung des bei b entnommenen Bariumcarbonats.

Bei anderen Reaktionen ist es ebenso. Man braucht nur, wie es K. Kieser tat, die Korngröße in den einzelnen Ablagerungen eines periodischen Niederschlags zu untersuchen, um zu erkennen, daß dieselbe nach unten hin immer zunimmt, und daß bei genügender Dauer der Reaktion ein Auftreten von ganz groben Teilen nicht ausbleiben kann. Wie groß das Tempo des Anwachsens ist, geht aus Messungen hervor, welche E. Hatschek an Bariumcarbonat angestellt hat.[1]) Er brachte eine 5prozentige Gelatinegallerte mit 2% kristallisiertem Bariumchlorid in ein Reagenzglas und überschichtete es mit einer 10prozentigen Lösung von kristallisiertem Natriumcarbonat. Nach dreiwöchentlicher Einwirkung desselben wurde die Gallerte, welche eine bandartige Anordnung des

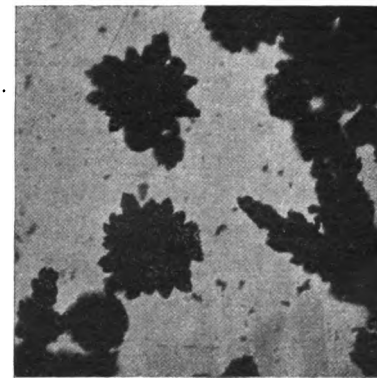


Fig. 15.

125fache Vergrößerung des bei c entnommenen Bariumcarbonats.

[1]) E. Hatschek, Koll.-Zeitschr. 8, 193 (1911).

Digitized by Google

Bariumcarbonats aufwies, zerschnitten, und Teile aus verschiedenen Tiefen mikroskopiert. Aus den Mikrophotographien, welche Hatschek gibt, läßt sich berechnen, daß der Durchmesser der Kriställchen in einer Tiefe von 1 cm unter der Oberfläche etwa 15 μ ist. In 2 cm Tiefe ist er auf 30 μ und bei nicht ganz 3 cm auf 120 μ gestiegen. — Mit Calciumsulfat gelang ihm die Darstellung von 6 mm großen Massen.

Obgleich bei diesen und den zuvor besprochenen Präparaten nur kleine Dimensionen in Betracht kommen, und obgleich es zunächst als die typische Eigenschaft einer jungen Hypothese, sich allzu leichtsinnig überall vorzudrängen, erscheinen mag, soll angedeutet werden, daß man hieraus vielleicht etwas zum Verständnis von außerordentlich viel größeren geologischen Phänomenen lernen kann:

Bekanntlich kommen die Feuersteine z. B. in der weißen Kreide der Bretagne und an anderen Orten lagenförmig vor. Der Wechsel von Feuerstein und reiner Kreide ist ein sehr regelmäßiger. Man hat ihn zuweilen zu erklären versucht durch immer wiederkehrende Schwankungen in der Zusammensetzung des Sedimentierten, ohne aber einen Grund für diesen äußeren Rhythmus angeben zu können. Nimmt man als Arbeitshypothese an, daß nachträglich gelöste Kieselsäure oder ein lösliches Silicat das ziemlich homogene Sediment von kohlensaurem Kalk durchtränkt und darin rhythmisch gefällt wurde, so würde man zum gleichen Aufbau gelangen können. Auch dann wäre das möglich, wenn die Kieselsäure in der Kreide zuerst ziemlich gleichmäßig verteilt war, und dann eine einseitig fortschreitende Fällung derselben eintrat. Dazu würde schon die Eintrocknung und die damit verbundenen Diffusionsvorgänge genügen, welche bei einer Hebung des Horizonts eintreten müßten.

Daß einzelne Feuersteinknollen aus gleichmäßig verteilter Kieselsäure entstehen könnten, hatte schon 1844 J. Roth angenommen. Er dachte sich „gallertartiges Kieselerdehydrat in dem kalkigen Schlamme verbreitet. Es überwand leicht die Adhäsion zu dem Kalke in dem Bestreben, sich um gewisse Konzentrationspunkte zusammenzuziehen, die als Mittelpunkte für die zu bildenden Kugeln anzusehen sind. Lagen solche Konzentrationspunkte einander sehr nahe, so mußten die Kugeln bei ihrem Größerwerden miteinander verschmelzen. Aus dieser Verschmelzung mehrerer Kugeln ging dann die für die Feuersteine so charakteristische Knollenform hervor.“ — Für die scheinbaren Schichtungen ließ sich aber natürlich damals noch keine, auf solcher Grundlage fußende Erklärung geben.

Digitized by Google

Im Anschluß an das zuvor Auseinandergesetzte könnte man daran denken, daß die einzelnen Lagen sich deshalb aus Knollen zusammensetzten, weil der normale Verlauf der rhythmischen Fällung gestört wurde. D. h. in der Gegend, wo die Niederschlagsbildung zu erwarten war, bewirkten irgend welche Keime die Fällung der übersättigten Lösung. Der Radiolariengehalt einiger Knollen könnte damit in Zusammenhang gebracht werden. Andererseits konnten aber an diesen Orten auch die Hohlräume von Seeigelschalen usw. ähnlich wie auslösende Keime wirken. Denn nach den Prinzipien, welche bei Besprechung der Spaltausfüllungen auseinandergesetzt wurden, veranlassen diese ja leicht eine exogene Fällung. Und diese konnte als Keim wieder weitere Wirksamkeit erhalten. —

Morphologisch fast ganz identisch mit der Ansammlung der Feuersteine in der Kreide ist ein geologisches Vorkommen, das in chemischer Beziehung direkt das Gegenteil dazu darstellt. Man findet z. B. in den tertiären Meeressanden von Weinheim eine gleichmäßige Folge von Lagen, in denen der sonst ziemlich lockere Sand stark durch kohlensauren Kalk verkittet ist. Daß er erst spät dorthin gelangt sei, ist unzweifelhaft. Die Dicke der einzelnen Bänke (30—40 cm) und deren Abstände voneinander (rund 150 cm) entsprechen etwa jenen der Feuersteinlagen in der Kreide. Und wie bei letzteren geht auch hier die geschlossene Form in deren Nachbarschaft in die lagenförmig konkretionäre über. Bei der Unterscheidung von Konkretion und Bank kommt es eigentlich nur auf die Größe des Maßstabs an, den man anlegt. — Ebenso tastend wie bei der Feuersteinlagerung darf man vielleicht auch hier an eine Entstehung durch rhythmische Fällungen denken.

Vorgreifend sei erwähnt, daß man noch in einer anderen Beziehung eine morphologische Verwandtschaft bei diesen chemischen Antagonisten finden kann: Wie an den Stellen der Kieselsäureimprägnation die Oxydation der letzten Reste von organischer Substanz verzögert wurde, so daß diese dunkler erscheinen, so wirkte auch die Kalkzementierung in den Weinheimer Sanden. Aber dann ist noch später die Verwitterung herangetreten und hat den randlichen Teil jeder Kalkbank aufgehellt. Bei den einzelnen Konkretionen ist das gleiche der Fall. Und bei diesen Vorgängen sind häufig genug ausgesprochene konzentrisch schalige Verwitterungsringe entstanden, die im Prinzip an das erinnern, was im folgenden behandelt werden soll.

Digitized by Google

XV.
Gebänderte Feuersteine.

Nicht allein die Gesamtheit der Feuerstein bildenden Kieselsäureablagerungen zeigt eine Struktur, welche den Gedanken aufkommen lassen kann, daß hier vielleicht rhythmische Fällungen wirksam gewesen seien. Auch an einzelnen Stücken gewahrt man derartiges in nicht seltenen Fällen; natürlich nur in sehr viel kleineren Dimensionen. Und zwar scheint hier die Anwendung der Hypothese viel weniger gewagt wie im ersteren Fall. Der Abstand der Bänder, welche sich in verwitterten Stücken oft durch ein starkes Relief dokumentieren, nimmt von einer Seite aus gewöhnlich in viel regelmäßigerer Weise zu, als selbst bei den Achaten. Ein äußerer Rhythmus würde jedenfalls derartiges bei einer leblosen Substanz nie hervorbringen können.

Diffusionen sind andererseits in diesem Material ebenfalls sehr leicht möglich. Man brauchte dazu nicht einmal eine weniger konsistente Vorstufe des Feuersteins anzunehmen. Bei Lesesteinen findet man das Eisen der Pflugschar, welche darüberstrich, oft um ein geringes eindiffundiert. Und setzt man auf einen Feuerstein einen Tropfen einer stärkeren Silbernitratlösung, so sieht man diese im Verlauf von Wochen mehrere Millimeter sich seitwärts ausdehnen. In dem durch Reduktion geschwärzten Diffusionskreise ist sogar zuweilen eine geringe Bänderung wahrnehmbar.

Auch der Annahme eines doppelten inneren Rhythmus stehen Beobachtungen an Laboratoriumsexperimenten nicht entgegen. So gibt eine Mischung von Trikaliumphosphat und Kaliumfluorid beim Eindiffundieren in eine Gelatinegallertschicht, welche Spuren eines löslichen Calciumsalzes enthält, Ringe von einigen Millimetern Abstand. Jeder dieser Ringe ist wieder zusammengesetzt von außerordentlich vielen feinen Ringen, die nur etwa $^1/_{500}$ mm Abstand haben und so die Hauptlinie irisieren lassen.

Ohne weiter auf die chemischen Details einzugehen, hat E. Geinitz darauf hingedeutet, daß die Streifung in einer ähnlichen Weise entstanden sein könnte, wie dies vom Achat angenommen worden war.[1]) Den Unterschied der einzelnen Lagen, welche der ursprünglichen Oberfläche der Knolle parallel verlaufen, erblickt er in einem größeren und geringeren Gehalt an dunklem organischem Farbstoff. Die Erschei-

[1]) E. Geinitz, Kolloiderscheinungen in Konkretionen, Zentralbl. f. Min. usw. 1912, 282.

Digitized by Google

nung war Geinitz besonders deshalb wichtig, weil sie ihm Aufschluß über die Entstehung einiger „rätselhafter Fossilien" gab.[1]) „Es sind zylindrische Formen, die teils nach Art von Orthocerensepten mehrere hintereinanderliegende, etwas vorspringende Schalen zeigen, teils regelmäßige, schräg aufsteigende Wülste. Es sind die mehr oder weniger gut aus dem umgebenden Feuerstein herausgelösten Teile solcher kolloiden Verdichtungen." „Bisweilen liegen im Feuerstein auch sich scharf absetzende Knollen von grauem Hornstein, einem anders gearteten Kristallisationsvorgang entsprechend. Der umgebende Feuerstein zeigt dann zuweilen konzentrische kolloide Farbstreifen. — Während bei den Achaten die färbende Substanz doch wohl von außen her, also zentripetal eindrang, ist die Bewegung in den Experimenten Liesegangs und in den Feuersteinen zentrifugal von innen nach außen erfolgt."

Fig. 16.
Gebänderter Feuerstein. (Nach E. Geinitz.)

Im Gegensatz dazu rechnet W. Gebhardt,[2]) der sich besonders eingehend mit diesen Strukturbildungen beschäftigt hat, mit einer zentripetalen Diffusion. „Wenn es auch außerordentlich wahrscheinlich ist," sagt er ferner in einer noch unveröffentlichten Arbeit, „daß analoge physikalische Verhältnisse bei dieser Strukturerzeugung eine Rolle gespielt haben, wie bei den Liesegangschen Niederschlagspräparaten und den Achaten, muß die Frage nach der speziellen chemischen Natur dieser Vorgänge vor genauerer mikroskopischer und chemischer Untersuchung eines ausgedehnteren Materials noch offen bleiben. Nur so viel soll vermutungsweise schon heute darüber gesagt sein, daß es die eigentümlichen Wechselbeziehungen zwischen Kalk und Kieselsäure bei der Feuersteinbildung selbst gewesen sein dürften, welche zu konzentrischen Niederschlagsbildungen kohlensauren Kalkes in der Kieselsäuregallertmasse und dadurch zu der charakteristischen Struktur der echten gestreiften Feuersteine geführt haben dürften.

[1]) E. Geinitz, Über einige rätselhafte Fossilien, Naturwiss. Wochenschr. 10, 213 (1895).

[2]) F. A. M. W. Gebhardt, Ein kritisches Objekt für die Auffassung der Feuersteinbänderung im Sinne der rhythmischen Niederschläge in Kolloiden. (Aus dem Manuskript.)

Digitized by Google

Diese Niederschläge müssen, falls sie überhaupt noch selber, und nicht etwa nach ihrer Wiederauflösung als Zonen abwechselnd größerer und geringerer Porosität der Masse vorhanden sind, außerordentlich fein verteilt sein, quantitativ auch wahrscheinlich sehr gering, da sie anscheinend zwar die Verwitterung zonenweise beeinflussen, sonst aber in keiner Weise in der groben mechanischen Widerstandsfähigkeit Veränderungen hervorbringen; Ausbrüche nehmen oft nicht die geringste Rücksicht auf die Streifenstruktur. Es dürfte zur Entstehung

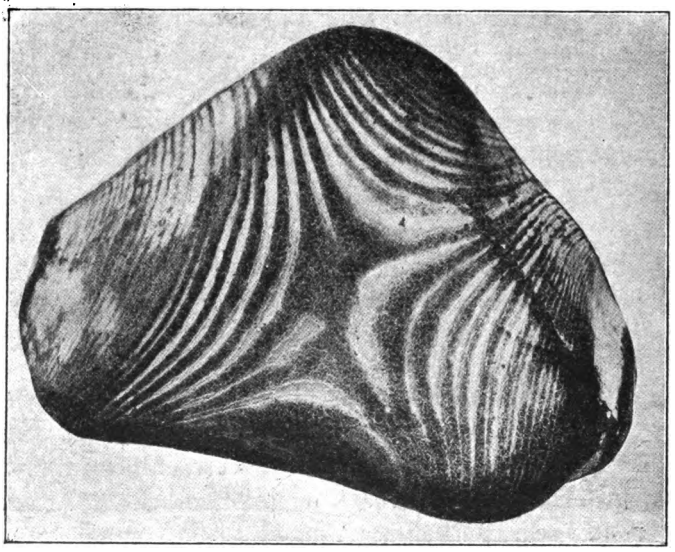


Fig. 17.

Gebänderter Feuerstein von der Helgoländer Düne.
Sammlung F. A. M. W. Gebhardt. ($^4/_5$ d. nat. Gr.)

der rhythmischen Niederschläge auch eine gewisse Homogenität der Gallertmasse erforderlich gewesen sein. Das scheint gegen die Entstehung dieser speziellen Feuersteine aus organisiertem Material zu sprechen — jedoch ist das nicht nötig. Denn erstens ließe sich durch einen — ev. wiederholten — Auflösungsprozeß derartige Homogenität entstanden denken, bevor die Niederschlagsbildung statthat, zweitens aber haben wir, wie ich noch an anderem Orte ausführlich zeigen werde und wie bereits Liesegang ausgesprochen hat, unter Umständen eine auffällige Rücksichtslosigkeit im Verlauf der rhythmischen Niederschläge gegenüber chemisch indifferenten Strukturierungen des Gels

Digitized by Google

zu verzeichnen. Es befinden sich sogar mehrere Objekte von gestreiften Feuersteinen in meinem Besitz, in denen sehr bestimmt geformte Bezirke beim Abschleifungsprozeß in der Brandung sich als prägnantes Relief herausgearbeitet haben, ohne daß die geringste Abweichung der Streifen im Gebiet dieser doch immerhin wenigstens mechanisch differenten Partien stattgefunden hat." — Es scheint sich hier um ein Pendant zum Verhalten der früher erwähnten Schiefereinschlüsse im verwitternden Quarzkeratophyr zu handeln.

Selbst in ganz kompliziert aufgebauten Feuersteinen glaubt Gebhardt mit einer Diffusion von der Oberfläche her rechnen zu dürfen. Er hat dazu wiederholt Rekonstruktionen der ursprünglichen Begrenzung der Knollen versucht. Von einem speziellen Fall sagt er: „Es läßt sich nicht verkennen, daß für denjenigen, der eine Reihe von Achaten und auch von gestreiften Feuersteinen in Händen gehabt hat, die obige Auffassung von der Struktur des Objekts einige wunde Punkte besitzt. Zunächst sind zwar sowohl aus Achaten wie aus Feuersteinen kleine in sich konzentrisch gebaute Sondergebiete sehr wohl bekannt (Punktachate, ferner die unten erwähnten ‚eingesprengten' kleinen Gebiete dieser Art in Feuersteinen). Eine gelegentliche größere Ausdehnung solcher Sondergebiete kommt auch gelegentlich vor. Aber eine derart typische Interferenz zweier sehr fein- und vielschichtiger Gebiete, deren Größe nach den Krümmungsradien zudem sehr erheblich gewesen sein dürfte, würde aus dem Objekt doch ein geradezu unerhörtes Unikum machen, so selten schon an sich noch immer überhaupt eine so klare und reiche Zeichnung bei Feuersteinen ist. Ist man aber einmal in der Annahme obigen Strukturschemas unsicher geworden, dann ergeben sich rasch noch andere von dessen idealer Ausgestaltung abweichende Einzelheiten. Da ist zunächst das Verhalten der Kurvendistanzen zwar wie auf den Niederschlagsplatten ein vom Zentrum nach außen gesetzmäßiges Größerwerden der Kurvenabstände, aber sowohl auf den Schmalseiten des Objekts, wie auch in der Mitte zwischen den supponierten Zentren zeigen sich da ganz andere als die zu erwartenden Distanzfortschritte. Endlich zeigen die voneinander am weitesten entfernten Oberflächenpunkte des Objekts die für derartige Feuersteinknollen der eigentlichen Knollenoberfläche eigentümlichen Skulpturierungen, während nach den Krümmungsradien der Schichten hier diese Oberfläche der Gesamtknolle noch lange nicht erreicht sein könnte. Ferner mag es auffallen, daß gerade in der Mitte zwischen den supponierten Zentren die Schichten offenbar sehr schräg zur Oberfläche auslaufen, im Interzentrum dieser offenbar

Digitized by Google

parallel stehen, während sie doch theoretisch senkrecht zu ihr oder doch annähernd so stehen müßten. — Ich empfehle nun in allen ähnlichen Fällen, auch in denen falsch angeschliffener Achate, zur Orientierung eine solche Haltung des Objekts zur Blickrichtung, daß die gegenseitigen Schichtabstände dadurch möglichst gleichzeitig alle ein Minimum gegenüber anderen Betrachtungsrichtungen werden. Wendet man diese Regel hier an, so ergibt sich eine auffallend einfache Lösung für das Problem der vorliegenden Schichtenstruktur: Betrachtet man nämlich das Objekt unter Wahrung dieser Regel von den beiden längsten Kanten aus, so sieht man alsbald, während sich zugleich eine überraschende Ähnlichkeit mit den typischen Achaten ergibt, daß es sich um eine von den Oberflächen einer nur um weniges größeren Knolle ringsum ganz gleichmäßig ausgegangene, übrigens auffallend deutliche und regelmäßige, für Feuerstein zugleich selten scharf und fein ausgeprägte Schichtung handelt, welcher an der am auffallendsten gezeichneten Objektfläche flach angebrochen und ähnlich wie die Holzjahresringe in einem Tangentialbrett aus einem krummen Stamm zu einer charakteristischen, die obige falsche Erklärung provozierenden Maserung geworden ist."

Beweise dafür, daß die Vorstufe der Feuersteine gallertig war, sieht Gebhardt in „einseitigen Streifenverschiebungen durch Risse, die einen weichelastischen Zustand für das Zustandekommen der dazu nötigen Verbiegungen voraussetzen".

Für J. Roth, der übrigens auf die gebänderten Formen nicht einging, war der kohlensaure Kalk nicht von außen in eine zuerst davon freie Kieselsäuregallerte eingewandert, sondern die zu einzelnen Zentren hindiffundierende Kieselsäure schloß, ähnlich wie es umgekehrt der kohlensaure Kalk der Fontainebleaukristalle mit dem Quarzsand tut, die vorhandene Kreide in sich ein. „Der Kieselerdegehalt in der Umgebung der Feuersteine erklärt sich daraus, daß die Austrocknung eher vollendet war, als sich die sämtlichen Teilchen des Kieselerdehydrats, deren Bestreben auf vollkommene Vereinigung unter sich gerichtet war, zu einem Ganzen, dem späteren Feuersteine, verbunden hatten." Er fügt hinzu, daß „die peripherischen Teile des im Austrocknen begriffenen Feuersteins so stark an der Umgebung adhäsieren konnten, daß bei dem weiteren, durch Verlust des Wassers bewirkten Schwinden (Rückzug) innen eine Höhlung entstand, in der sich nicht selten Quarzkristalle finden." — Analoge Hohlräume bei Achaten wurden aber noch viele Jahrzehnte nachher als Stützen der Einflußtheorie angesehen.

Hätte Roth gewußt, daß durch Trocknungsdiffusionen Bänderungen

Digitized by Google

zustande kommen können, so hätte er gewiß versucht, seine Austrocknungstheorie auf die hier besprochene besondere Form der Feuersteine auszudehnen.

Bei der Besprechung der Verwitterungsringe war erwähnt worden, daß die rhythmischen Fällungen sich nicht immer nur auf die Bildung einer gebänderten Pigmentierung beschränken, sondern daß sie auch greifbare Inhomogenitäten eines Gesteins herbeizuführen vermöchten. So können beim verwitterten Basalt die einzelnen Schalen oft mit Leichtigkeit voneinander getrennt werden. Vielleicht bedingt ein

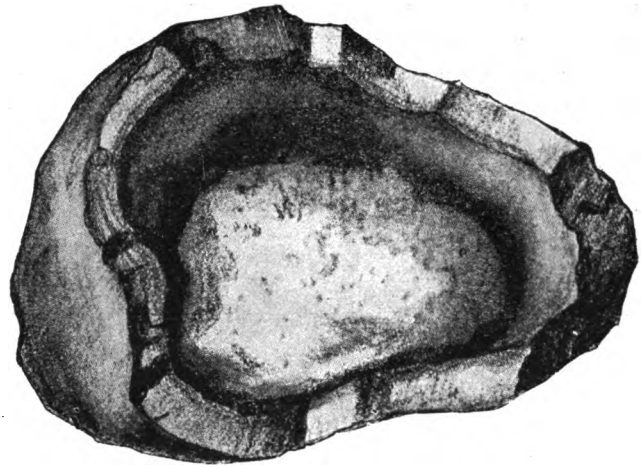


Fig. 18.

Klappersteine aus einer Brauneisenkruste mit Kalkkern. Diluvium, Schlesien.

derartiger Effekt auch die Struktur der Klappersteine. Die Bedingungen hierfür sind besonders günstig, wenn die Einlagerungen groß sind. A. Miethe hat auf den besonders hohen Calciumcarbonatgehalt der „sprechenden Feuersteine" aufmerksam gemacht.[1]) A. Partz wies auf die Wichtigkeit der späteren Entfernung des Carbonats hin. Sie kann durch eine natürliche Auslaugung erfolgen. Sie wird aber bei Steinen, welche als zweiachsiges Rotationsellipsoid ihr Disponiertsein verraten, sehr häufig auch durch eine Säurebehandlung künstlich herbeigeführt.[2])

[1]) A. Miethe, Klappersteine, Prometheus **13**, 428 (1902). (Und briefliche Mitteilung.)

[2]) C. H. A. Partz, Über Feuersteine und Klappersteine, Prometheus **14**, 337 (1903).

Digitized by Google

So besteht wahrscheinlich eine physikalisch-genetische Verwandtschaft der Klappersteine nicht allein zu den Achaten, wie sie Miethe schon annahm, sondern auch zu den Tongallen der Sandsteine und anderen Konkretionen, obgleich Partz mit Recht betonen durfte, daß sie in chemischer Beziehung gar nichts miteinander zu tun haben.

Etwas anders ist die Entstehungsart bei dem in Fig. 18 abgebildeten Klapperstein. Er illustriert gut jene eigenartigen, nur teilweise metasomatischen Verdrängungen eines Kalksteins durch eine Eisenverbindung, wie sie im Experiment mit der Eischale und säurearmem Eisenchlorid nachgeahmt worden waren. Hier liegt zwischen dem Eisenhydroxyd und dem noch unveränderten Rest des kohlensauren Kalkes ein Hohlraum, welcher die Tätigkeit der vordiffundierten, hydrolytisch abgespaltenen Säure kenntlich macht. — Bei vollkommenem Abbau des Kalkstücks durch eine zentripetal vordringende Eisenverbindung können jene Hohlformen von Brauneisen entstehen, welche Graber[1]) einmal als eine Art von Traubeschen Zellen zu erklären versucht hat.

XVI.
Vom Eozoon.

Die einst so wichtige Frage, ob das von Carpenter und Dawson beschriebene Eozoon canadense wirklich ein Organismenrest sei, war 1878 von K. Möbius verneint worden.[2]) Wenn auch einzelne Forscher, wie Ch. Walcott[3]) noch 1910 seinen organischen Ursprung nicht für völlig ausgeschlossen hielten, so rechnet doch die Hauptmenge der Forscher nicht mehr damit.

Wodurch diese Struktur, die man zuerst für eine ungewöhnlich große Foraminifere aus dem Algonkium hatte halten können, nun eigentlich zustande gekommen sei, das hatte Möbius nicht zu deuten versucht. Dieses Problem hatte aber schon vier Jahre vorher J. F. Wiik[4]) in Angriff genommen. Er ging aus von den mit Kalkspat feingebänderten Serpentinknollen, welche P. Pusireffski 1865 im Kalkbruch von Hopunwaara (Finnland) festgestellt hatte, und deren

[1]) Graber, N. Jahrb. f. Min. usw., Beil.-Bd. 25, 487 (1908).

[2]) K. Möbius, Der Bau des Eozoon canadense verglichen mit dem Bau der Foraminiferen (Kassel 1878).

[3]) Ch. Walcott, Smithsonian Misc. Coll. 53, 233 (1910).

[4]) J. F. Wiik, Om östra Finlands primitiva formationer, Fin. Vet.-Soc.-Bidr. 21 (1874).

Digitized by Google

Identität mit Eozoon canadense erwiesen war.[1]) Wiik hielt sie für Konkretionen, die „durch den Kontakt zwischen Kalkstein und Granit" entstanden seien. O. Trüstedt hat 1907 die Frage an Hand des gleichen Materials wieder aufgegriffen.[2]) Er sagt: „Da man unter Konkretionen durch Vereinigung von Substanzen an einem Punkt, von innen nach außen entstandene Aggregationen versteht, so verdienen die ‚Skarnaugen' diese Bezeichnung natürlich nicht, da sie vielmehr nur durch Serpentinisierung teilweise kantengerundete Gesteinsfragmente darstellen. Von diesem Standpunkte betrachtet, verschwindet das Rätselhafte dieser auf den ersten Blick unerklärlichen

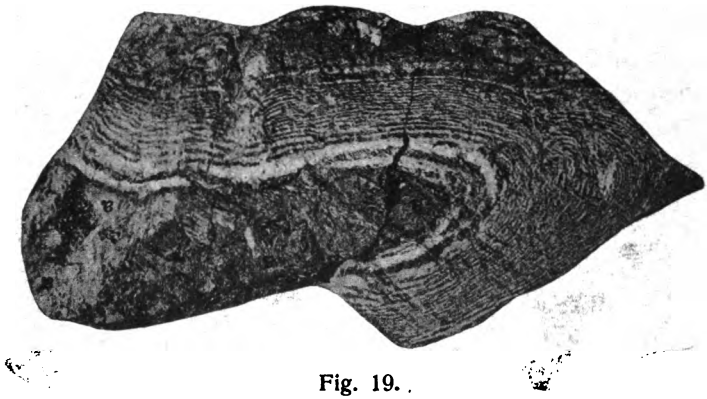


Fig. 19.
Eozoon von Hopunwaara. (Sehr stark verkleinert.)

Gebilde und es bleibt nur die hauptsächlich den Mineralogen interessierende Frage nach der Entstehung der eigentümlichen Eozoonstruktur der Mineralien, Serpentin und Calcit übrig, welche hier zweifellos aus Salit hervorgegangen sind und sich in diesen abwechselnden, grünlichgelben und weißen Lagen um ihr Muttergestein, die Skarnknollen und -augen, herumgruppieren."

Ein Blick auf das von Trüstedt für diese Publikation zur Verfügung gestellte besonders schöne Exemplar (Fig. 19) läßt erkennen, daß für die gesuchte Erklärung die Annahme rhythmischer Fällungen in Betracht kommen könnte. Der dunkle Kern besteht aus Salit. Er ist umrahmt von einer regelmäßigen Folge feiner Lagen von Serpen-

[1]) P. Pusireffski, Eozoon canadense im Kalkstein von Hopunwaara in Finnland, Bull. Akad. St. Petersburg 6 (1865).

[2]) O. Trüstedt, Die Erzlagerstätten von Pitkäranta am Ladogasee (Helsingfors 1907).

Digitized by Google

tin (dunkel) und Calcit (hell). [Dawson und Carpentier hatten geglaubt, daß letzterer die Kalkschale des Eozoontiers gewesen sei, während der Serpentin die Kammerhöhlungen als Steinkern ausgefüllt habe.] Möbius hatte 2—3 mm als Breite der Lagen angegeben. Hier ist sie teilweise noch wesentlich geringer. Da die Abstände von außen nach innen zunehmen, muß bei Annahme der Theorie von rhythmischen Fällungen die äußerste Lage zuerst entstanden sein.

Trüstedt hat die Eozoonstruktur besonders im Klara-Erzzuge des Grubenfelds von Hopunwaara gut ausgebildet gefunden. Er glaubt, daß die größere Nähe des Rapakiwigranitkontakts damit

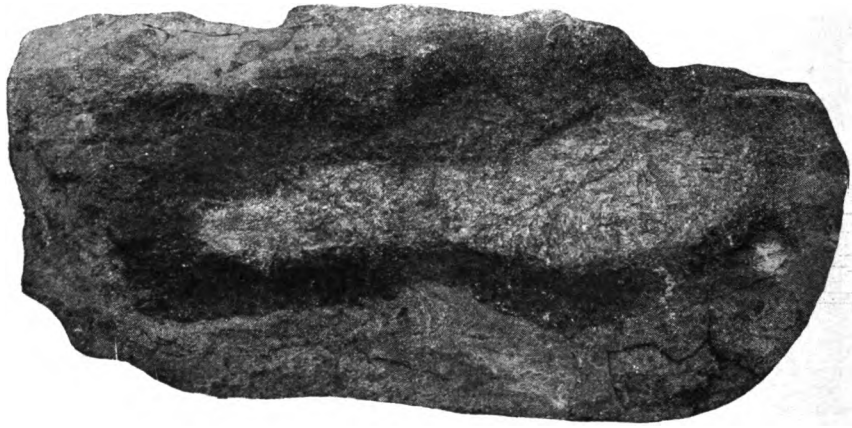


Fig. 20.
Längliches Salitauge mit Serpentinumhüllung ohne Eozoonstruktur. ($^1/_3$ d. nat. Gr.) Nach O. Trüstedt.

irgendwie in Zusammenhang stehe. Für die hier herbeigezogene Theorie ist es nicht erstaunlich, wenn an anderen Stellen der Nachbarschaft trotz ähnlicher Verhältnisse die Struktur nicht zustande gekommen ist. Denn bei ungeeigneten Konzentrationen lagert sich ja auch das Silberchromat in zusammenhängender Form ab, und das gleiche ist bei einzelnen Achaten zu finden. So ist z. B. die Serpentinzone der sonst vollkommen analogen Salitaugen im Grubenfelde von Lupikko ohne die regelmäßigen Calcitlagen. [Die mittelste, helle Salitpartie in Fig. 20 ist zunächst von einer dunkelgrünen Serpentinzone ohne eine Spur von Eozoonstruktur umhüllt. Darum liegt eine hellere Serpentinzone, welche ursprünglich ungleichmäßig verteilten Kalkspat enthielt, der nachher vererzte. Deshalb ist diese Partie jetzt mit Magnetitkörnern gespickt.]

Digitized by Google

Wie der Serpentin aus dem Salit hervorging, so bildete sich letzterer als Kontaktmaterial aus dem dolomitischen Kalkstein. D. h. hier blieb die eingedrungene Kieselsäure nicht reaktionslos neben dem kohlensauren Kalk, wie bei der Bildung der Feuersteine in der Kreide, sondern sie reagierte mit den Erdalkalien unter Bildung von einem Silicat. Selbstverständlich war die Hitze des benachbarten Magmas hieran schuld. Aber es kommt dabei etwas in Betracht, was für die Diffusionslehre wichtig ist:

Fig. 21 zeigt die räumlichen Beziehungen des randlich serpentinisierten (Se) Salitskarns (Sa) im Kalkstein (Ka) des östlichen Teiles

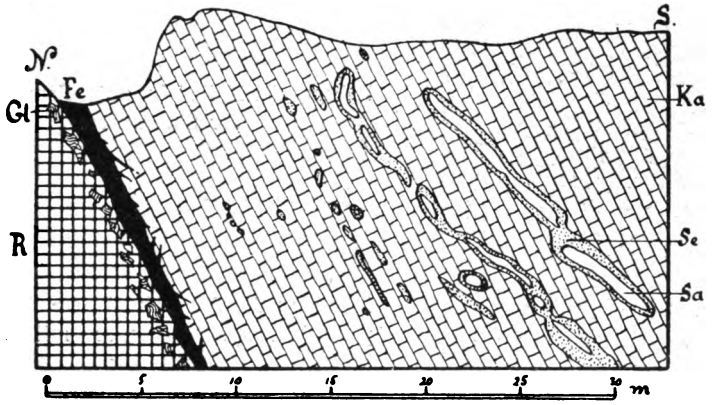


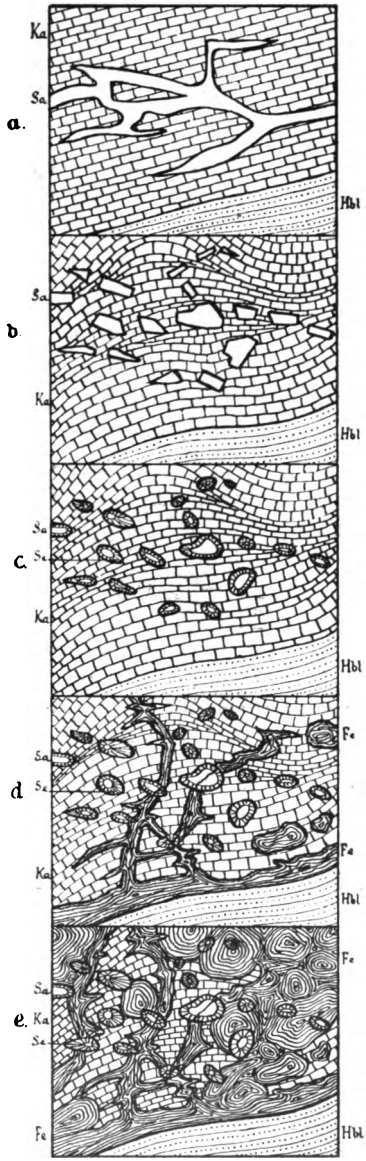
Fig. 21.

Lage der serpentinisierten Skarnaugen im Kalkbruch von Hopunwaara.

des Kalkbruchs von Hopunwaara zum Rapakiwigranit (R). [Von der Verteilung des Eisenerzes (Fe) und des Glimmerschiefers (Gl) wird erst später die Rede sein.] Das ursprünglich noch nicht serpentinisierte Silicat, welches die Schichtung des Kalksteins spitzwinklig durchschneidet, fand sich also in 10—20 m vom Magma. Bei der landläufigen Vorstellung, daß das Magma der Lieferant der Kieselsäure gewesen sei, ist es nicht sofort verständlich, weshalb die in etwas größerer Nähe beim Rapakiwi gelegene Partie des Kalksteins nicht ebenfalls vollkommen in ein Silicat verwandelt wurde. [Vom unmittelbaren Kontakt sei hier abgesehen, da er für das Eozoonproblem nicht in Betracht kommt.] War überhaupt die Temperatur so hoch, daß eine Reaktion zwischen Kieselsäure und Kalk erfolgen mußte, so konnte die Kieselsäure ja nur weiter diffundieren, wenn sie in den durchlaufenen Partien die Umwandlung schon vollzogen hatte. — Ein

Digitized by Google

Ausweg wäre der, daß die Kieselsäure gar nicht vom Magma stammte, sondern schon vorher da war, und daß der freie Kieselsäure enthaltende dolomitische Kalk nun allein durch die Hitze in Skarn umgewandelt



Infiltration von Salitskarn in den Dolomitkalkstein.

Faltung des Kalksteins unter Zerstückelung der Skarnmassen.

Rundung der Skarneinschlüsse durch Serpentinisierung. Teilweise mit Eozoonstruktur.

Verdrängung von Kalksteinsubstanz durch beginnende Erzschlauchbildung.

Überhandnehmende Vererzung, unter Bewahrung der Skarn-Serpentineinschlüsse.

Fig. 22. Schema der Eozoonbildung und Vererzung. (Ka = Kalkstein, Ska = Skarn, Se = Serpentin, Hbl = Nebengestein, Fe = Erz.)

Digitized by Google

worden sei. Aber man kann auch daran denken, daß die vom Magma herkommende Kieselsäure zunächst deshalb nicht wirken konnte, weil die Kohlensäure nicht rasch entweichen konnte. Ist der Partialdruck der Kohlensäure zu groß, so bleibt die Bildung des Silicats auf Kosten des Carbonats aus, und die Kieselsäure kann also ebenswohl im Kalkstein diffundieren, wie bei niederer Temperatur. Dann aber beginnen noch einige andere Diffusionen: Die Kohlensäure, welche keine offenen Bahnen zum raschen Entweichen fand, verbreitet sich langsam in der Umgebung durch Diffusion. Durch sie und das im Kalkstein vorhanden gewesene Wasser wird eine intermediäre Lösung von Calcium- und Magnesiumcarbonat herbeigeführt. Es ist nicht ausgeschlossen, daß es hierbei zu rhythmischen Fällungen eines magnesiumreichen Silicats kommt, und so die Skarnlagen gebildet werden. Denn F. H. Hatch und R. H. Rastall konnten nachweisen, daß bei der Metamorphose dolomitischer Kalke das Magnesiumcarbonat leichter als das Calciumcarbonat der Überführung in Silicate unterliegt.[1]) Wie es nach den Beobachtungen dieser Forscher dabei zu einer unregelmäßigen Anhäufung magnesiareicher Silicate in einem dolomitfreien Kalkstein kommen kann, wäre auch eine regelmäßigere, lagenförmige Verteilung möglich.

Zweifellos haben auch Pressungen mitgeholfen, jene Vorstufe des Eozoons zu schaffen, die zuerst selber den Eindruck von Konkretionen erwecken könnten. Trüstedt, der mit einer „Infiltration des Salitskarns in den Dolomitkalkstein" rechnete (Fig. 22a), läßt diese ursprünglich gangähnlichen Bildungen „zu perlschnurartig aneinandergereihten Bruch- und Druckstücken auseinandergerissen, sowie stellenweise durch Faltung zu verworrenen Aggregaten von brotlaibähnlichen Klumpen, Knollen und Augen angehäuft" werden (Fig. 22b). Von den weiteren Feldern dieser schematischen Darstellung des von Trüstedt vermuteten Verlaufs der Eozoonbildung und Vererzung im Klara-Erzzuge des Grubenfelds von Hopunwaara interessiert hier nur noch (c), wie die Skarneinschlüsse durch Serpentinisierung gerundet werden. Dabei entseht die Eozoonstruktur.

Kompliziertere Formen, wie sie z. B. Fig. 23 darstellt, kommen nach Trüstedt dadurch zustande, daß eine Zertrümmerung der Skarnstücke erst oder nochmals dann eintrat, als dieselben schon teilweise serpentinisiert waren. An den jüngeren Bruchflächen reicht die Serpentinisierung in eine viel geringere Tiefe.

---

[1]) F. H. Hatch u. R. H. Rastall, On Dedolomitization in the Marble of Port Shepstone, Qu. Journ. Geol. Soc. **66**, 507 (1910).

Digitized by Google

Derartige Stücke sprechen dafür, daß die Eozoonstruktur wirklich erst bei der Serpentinisierung gebildet wurde, und nicht etwa schon

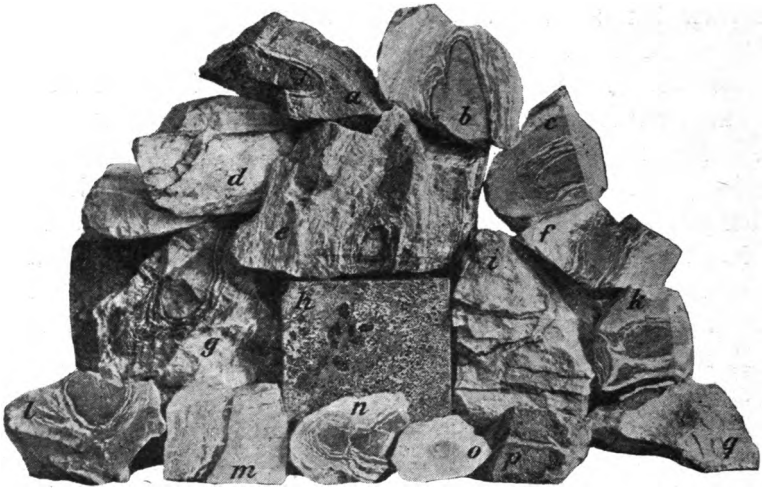
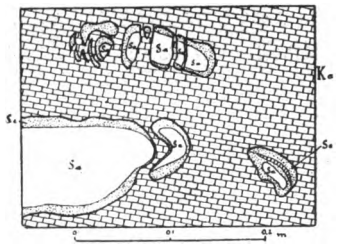


Fig. 23.

Gruppe von Kalksteinblöcken mit Skarninfiltrationen und von eozoonalstruierten Serpentinzonen umgebenen Skarnaugen. (Ca. $^1/_{10}$ d. nat. Gr.)

eine Vorstufe davon im Skarn vorgebildet war, wie man dies aus der Tatsache ableiten könnte, daß zuweilen hellere und dunklere grüne Salitlagen symmetrisch zu den Salbändern abwechseln.



Ka = Kalkstein,
Sa = Skarn,
Se = Serpentin.

Fig. 24. Schema zu einem Kalksteinblock mit Skarndruckstücken, umgeben mit Eozoon-Serpentinzonen.

Bei der Serpentinisierung rücken die umwandelnden Agenzien zweifellos auf dem Diffusionswege durch die bereits serpentinisierten Stellen vor. Ob hierbei eine Magnesiumverbindung aus dem Kern

Digitized by Google

zentrifugal diffundiert und dieser so allmählich ärmer daran wird, oder welche Vorgänge sonst zu den rhythmischen Fällungen und dem sich in der „Augenbildung" äußernden Rundungsbestreben Anlaß gaben, das ist noch ein offenes Problem.

Rückt die im Teil d und e der Fig. 22 angedeutete metasomatische Vererzung des Kalksteins (auf welche erst später näher eingegangen werden soll) vor, so können die Skarn-Serpentin-Einschlüsse darin als unverdauliches Material unverändert erhalten bleiben.

Aber dort, wo die Eozoonstruktur ausgebildet ist, besteht das Material, wie erwähnt, nicht allein aus den Silicaten, welche diese Metasomatose ausschließen, sondern auch aus den feinen Calcitlagen. Können die Erzlösungen bis zu diesen gelangen, so kann eine Umwandlung erfolgen. Fig. 25 ist das Dünnschliffbild einer solchen „vererzten Eozoonstruktur". Das, was ursprünglich hell war, ist jetzt natürlich das dunklere. a ist in der Hauptsache Magnetit, der natürlich nicht gleich als solcher gebildet wurde. b ist Serpentin, c Calcit, und oben bei d ist noch ein Teil des salitischen Kernes sichtbar.

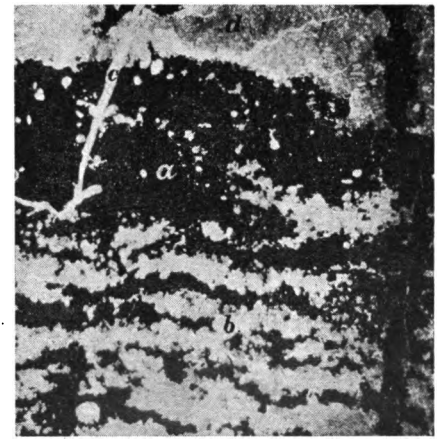


Fig. 25.
Vererzte Eozoonstruktur. (Vergr. 1 : 14.)

Bei dieser Vererzung des Eozoons läßt sich nun etwas studieren, was für die Lehre von der Fortbewegung der geologischen Materien von außerordentlicher Bedeutung ist. Zwar wird der Serpentin selbst, welcher in die Vererzungszone hineingeraten ist, viel dunkler grün, als derjenige im noch erzfreien Kalkstein war. Also ein geringes Hineindiffundieren von Eisen findet auch bei diesem Material statt. Aber gewöhnlich ist die Eisenanreicherung dabei nicht so groß, daß man von einer Vererzung sprechen kann. Oder dies gilt nur für die peripheren Partien. Führen jedoch Sprünge ins Innere des Eozoons, so sieht man oft sehr deutlich, wie von diesen aus der Ersatz der Kalkspatlagen durch Brauneisen, das sich später in Magnetit umgewandelt hat, eingetreten ist. Trüstedt hat dies in Fig. 27 rechts oben bei E schematisiert, da die in Fig. 26 wiedergegebene Photographie die Verhältnisse nicht so

Digitized by Google

deutlich erkennen läßt. Auch in Fig. 25 ist auf der rechten Seite ein Magnetittrum zu sehen, von dem aus die seitliche Anreicherung des Erzes erfolgt ist.

Zuerst stellt sich bei der Betrachtung solcher Gebilde die Vor-

Fig. 26.
Vererzte Eozoonbildungen. (ca. $^1/_{10}$ d. nat. Gr.)

stellung ein, daß hier einfach Erzlösung in den Spalt eingeflossen sei. Aber bei näherem Zusehen ergeben sich doch einige Schwierigkeiten, diese Theorie der Zuführung durch eine offene Bahn durchzuführen.

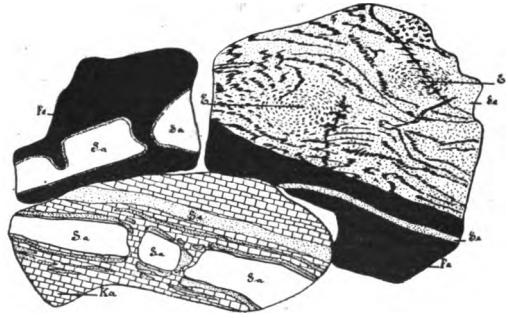


Fig. 27.
Schema zu vorigem. (Nach Trüstedt.) (Ka = Kalkstein, Se = Serpentin, Sa = Salit, Fe = Magnetit, E = Vererzte Eozoonstruktur.

Zunächst ist die Weite des Spaltes nur eine minimale; denn er ist im Dünnschliffbild der Fig. 25 auf das 14fache vergrößert. Dann aber erweist er sich selber mit Erz ausgefüllt. Er ist jedenfalls bald von

Digitized by Google

solchem wieder verstopft worden. Die Fällung erfolgte hierbei nicht eigentlich durch Metasomatose. Wahrscheinlich handelte es sich um eine ähnliche exogene Fällung (d. h. aus der Perspektive des Calcits gesehen), wie sie bei dem Experiment mit der Eischale und der Eisenchloridlösung geschildert wurde. Und würde man selbst ein langes Offenbleiben des Spaltes annehmen, so würde man den Gedanken an ein Fließen doch sofort aufgeben müssen, wenn man den Fortschritt der lateralen Erzanhäufung erklären wollte.

Hier kann sich die Erzlösung vielmehr nur auf dem Diffusionswege vorwärts bewegt haben. D. h. ihre später hinzutretenden Reserven

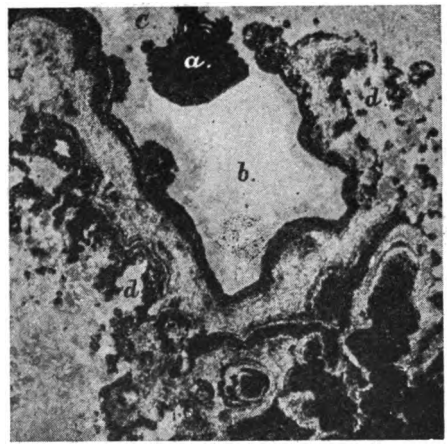


Fig. 28.

Mit feinsten Lagen von Magnetit (a), Fluorit (b) und Glimmer (c) krustifizierter Hohlraum in einem vererzten Eozoon (d = Calcit). (Vergr. 1 : 12.)

mußten Ablagerungen von Eisencarbonat oder -hydroxyd passieren.

Ausfüllungen minimaler Hohlräume kommen ja, wie Fig. 28 zeigt, auch vor, aber dann ergibt sich doch ein wesentlich anderes Bild.

Die Seitenimprägnation von den ausgefüllten Spalten aus verdient hier eine so ausführliche Besprechung, weil sie sehr deutlich das Wesen der festen Diffusionsstraßen illustriert. Besonders bei den später zu besprechenden Erzschläuchen spielen sie eine große Rolle. Fast genau das gleiche wie beim Eozoon kommt auch bei der Umwandlung der Kalkoolithe in Eisenoolithe vor. F. Gaub sagte darüber: „Namentlich in den eisenärmeren (d. h. noch nicht vollkommen umgewandelten) Oolithen münden die Brauneisenzonen in die mit

Digitized by Google

Brauneisen ausgekleideten radiären Sprünge ein und zugleich zeigt sich, daß die Entwicklung der Brauneisenzonen deutlich abhängig ist von der Nähe der Sprünge. Ähnliche Erscheinungen, wie sie bei den Sprüngen zu beobachten sind, finden sich auch bei den zahlreichen radiär verlaufenden Zwischenräumen zwischen den einzelnen peripheren Calcitindividuen."[1]) — Ein ganz Analoges ist selbstverständlich im großen auch dann möglich, wenn eine echte Schichtung ursprünglich durch Sedimentation entstanden war, und nur eine Pseudoschichtung von irgend welchen Erzen dadurch eintritt, daß die Kalklagen durch ein von der Seite eindringendes Erz verdrängt werden. Trü-

Fig. 29.

H. V. Tibergs „Zebraitbildung". Links, hell = Calcit. Links, dunkel = Pyroxen und Braunit. Rechts = hellgrüner Granat.

stedt hat an Hand der unzweifelhaft pseudoschichtigen Erzstrukturen der Grube Ristaus gezeigt, „daß Schichtung nicht immer ein Merkmal sedimentärer Entstehung anzeigt". Eine Schichtungspseudomorphose hat auch J. M. Boutwell beschrieben: In Bingham (Utah) werden flachliegende, obercarbonische, marmorisierte Kalkschichten von steilstehenden Spalten aus, die selbst mit groben, den Salbändern parallelen Krusten von silberhaltigem Bleiglanz, Calcit, Quarz, Baryt usw. ausgefüllt sind, in der Weise mit Erzen imprägniert, daß durch Bevorzugung der kalkigen Schichten, der ursprünglichen Schichtung des Kalksubstrats entsprechend, eine Banderzstruktur entstand.

Die Bahnen im Eozoon, welche vor der Umwandlung in Magnetit

[1]) F. Gaub, Die jurassischen Oolithe der Schwäbischen Alb, N. Jahrb. f. Min. usw. 2, 87 (1908).

Digitized by Google

mit lockerem Eisencarbonat oder Eisenhydroxyd ausgefüllt waren, gestatteten damals eine leichte Diffusion der nachrückenden Vererzungslösungen. Denn letztere fanden natürlich in diesem Gebiet keine, den Fortschritt aufhaltende Fällungsmittel mehr vor.

Jene wichtige, ständige Begünstigung der Nachdiffusion, welche sich bei der Besprechung der Erzschläuche darin zeigen wird, daß durch eine laterale Metasomatose die ursprünglich schmale Bahn immer breiter wird, kommt allerdings dabei noch nicht vor.

Wenn auch hier die Mitwirkung von Spalten in Betracht gezogen wurde, so wurde deren Bedeutung doch nicht in jenem Sinne ausgelegt, den ihnen H. V. Tiberg[1]) bei der Erklärung seiner Zebraitstruktur (vgl. Fig. 29) zumißt. Tiberg glaubt, daß diese Gebilde, die aus abwechselnden Kalk- und Pyroxen-Braunitbändern bestehen, welche sich um einen Granatkern gruppieren, dadurch entstanden seien, daß sich Trockenrisse in einer plastischen Braunit-Schefferitmasse bildeten und daß diese dann durch sekundären Kalk ausgefüllt worden seien. Trüstedt vergleicht sie dagegen mit einer groben Eozoonstruktur. Und sie mögen auch wie letztere auf dem Diffusionswege entstanden sein; nur nicht aus Salit, sondern aus Granat.

XVII.

Die Erzschläuche von Pitkäranta.

Neben all den mehr oder weniger berechtigten Annahmen von Diffusionsvorgängen, die hier vorgetragen wurden, kann nicht stark genug betont werden, daß bei einigen Medien, die ihren physikalischen Eigenschaften nach sehr wohl dazu geeignet scheinen, eine Diffusion gewisser Lösungen aus chemischen Gründen vollkommen ausgeschlossen ist. Jedenfalls muß man dann sehr vorsichtig sein mit der Bezeichnung des Mediums, in welchem eine tatsächlich zu beobachtende Diffusion vor sich geht.

Diese Angelegenheit ist besonders bedeutsam für das Verständnis der Vorgänge bei einer Bildungsart von Erzlagerstätten. Denn all jene Metallsalzlösungen, welche zu metasomatischen Prozessen z. B. mit einem hauptsächlich aus kohlensaurem Kalk bestehenden Gestein Anlaß geben, diffundieren nicht in letzterem.

---

[1]) H. V. Tiberg, Verml. Bergmannaför. Ann. 2 (1903).

Digitized by Google

Und doch sind Diffusionen in ganz hervorragendem Maße an diesen Umwandlungen beteiligt. Nur verlaufen sie, wie gesagt, nicht in dem ursprünglich vorhanden gewesenen Gestein, sondern in dem, was

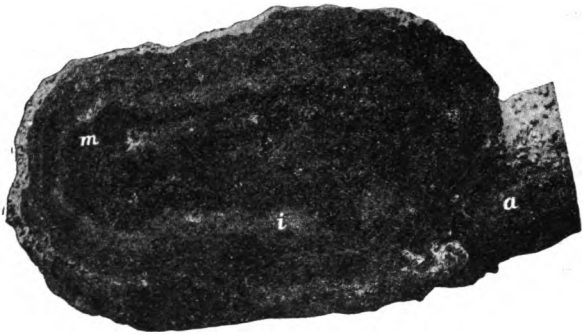


Fig. 30.

Angeschnittener Erzschlauch. (0,6 d. nat. Gr.)

sich bereits umgebildet hat. Wird z. B. Calciumcarbonat durch Eisenvitriol in Eisencarbonat verwandelt, so diffundiert nur der nachrückende Eisenvitriol im Eisencarbonat.

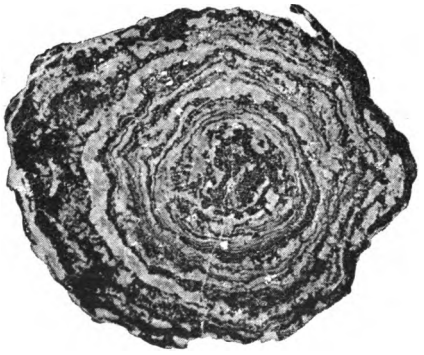


Fig. 31.

Durchschnitt eines Erzschlauchs im Kalkstein von Hopunwaara.
(Verg. 1 : 1,8. Dunkel = Magnetit. Hell = Vesuvian, Fluorit, Calcit usw.)

Selbst eine Gelatinegallerte, welche doch Diffusionen so leicht gestattet, daß sie meistens als Medium für rasch verlaufende Laboratoriumsversuche gewählt wurde, versagt in dieser Beziehung, wenn man ein an sich diffusibles Salz benutzte, welches nebenbei die Eigen-

Digitized by Google

schaft hat, mit der Gelatine zu reagieren. Da auch noch anderes Wichtiges dabei zu beobachten ist, sei hier eingeschoben:

Versuch XXXI. Man bedecke eine Glasplatte mit einer Schicht von 10prozentiger Gelatinegallerte und setze darauf einen Tropfen einer 10prozentigen Eisenchloridlösung. An einer starken Braunfärbung beobachtet man ein sehr langsames Eindiffundieren. Soweit diese Färbung reicht, ist die Gelatine gegerbt, d. h. unlöslich in heißem Wasser geworden. Das Eisensalz ist in Reaktion mit der Gelatine getreten. Ob es sich dabei um eine wirklich chemische Verbindung handelt, oder um eine Absorptionsverbindung, wie die Kolloidchemiker annehmen, ist hier ziemlich gleichgültig. Jedenfalls kann das Eisenchlorid nur in der bereits gegerbten Gelatine diffundieren. An der Peripherie des braunen Kreises wird die Gelatine Molekül für Molekül gegerbt und so das hierbei beteiligte Eisen von weiterer Diffusion ausgeschlossen. Erst der vom Tropfen aus nachrückende Überschuß überlagert dann bald darauf diese Zone. In der gegerbten Gelatine ist die Diffusion des Eisenchlorids annähernd von der gleichen Größenordnung wie diejenige des rasch diffundierenden Chlornatriums. — Die Nebenerscheinung, welche erwähnt werden sollte, ist folgende: Um den braunen Kreis herum sieht man schon nach kurzer Versuchsdauer die Gelatine in einer Breite von mehreren Millimetern stark gequollen. Es wandert hier Salzsäure dem Eisen voraus. Sie ist durch Hydrolyse und durch die Reaktion des Eisenhydroxyds mit der Gelatine frei geworden. Sie kann rascher vordringen, weil sie nicht (oder jedenfalls nur in viel geringerem Maße) von der Gelatine gebunden wird. — Würde man Chlornatrium dem Eisenchloridtropfen zusetzen, so diffundierte dieses aus dem gleichen Grunde ebenfalls voraus.

Aus der Unfähigkeit jener Erzsalzlösungen, welche eine metasomatische Verdrängung herbeiführen können, in einem reinen Calciumcarbonatgestein zu diffundieren, ergibt sich, daß sie vollständig unfähig zur Lateralsekretion sind. Die Gebilde, welche weiter unten besprochen werden sollen, können deshalb unmöglich auf diesem Wege entstanden sein. Nur Metallsulfide würden sich im Kalkstein auf dem Diffusionswege fortbewegen können.

Tritt eine Erzlösung an einen dichten Kalkstein heran, so erfolgt eine langsame Umwandlung allein von den Rändern aus. Auch auf dem Diffusionswege kann die Erzlösung herantreten, z. B. durch ein Nebengestein, in welchem keine chemische Fällung möglich ist. Durchzieht ein Gang eines solchen Gesteins den Kalkstein, so kann hierdurch eine fortgesetzte Zufuhr ins Innere des letzteren erfolgen. Dann wird

Digitized by Google

der Kalk auch rings um den Gang herum metasomatisch verdrängt. Es braucht hierbei das Erz also gar nicht vom Gangmaterial selbst geliefert zu sein, sondern es kann aus großer Entfernung diesem zugeführt werden.

Dadurch, daß der Kalkstein um den Gang herum in Erz verwandelt wird, verbreitert sich der Weg, auf welchem eine Diffusion möglich ist. Damit kann die Zufuhr sich vermehren und die Vererzung sich beschleunigen.

Bildet sich ein schmaler offener Spalt im dichten Kalkstein, so kann dieser ebenfalls Anlaß zur Bildung einer festen Diffusionsbahn geben. Es ist prinzipiell ohne Bedeutung, ob er dauernd offen bleibt,

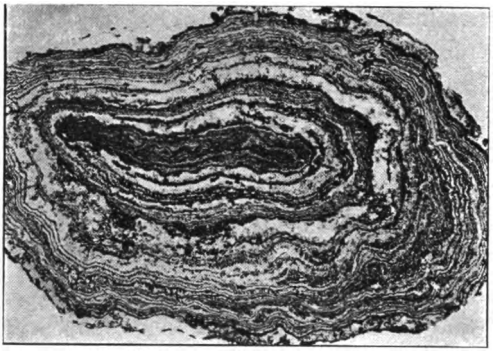


Fig. 32.

Durchschnitt eines ovalen Erzschlauchs. (0,8 d. nat. Gr.)

oder ob er bald von einem Metallniederschlag erfüllt wird. Auch hierbei werden die Verhältnisse für die Nachdiffusion immer günstiger durch die fortschreitende laterale Vererzung.

Vor dem Übergang zu einem konkreten geologischen Beispiel seien noch die Phänomene erwähnt, welche eintreten können, wenn der Kalkstein weitgehend zerklüftet ist. Jeder einzelne Spalt verhält sich dann in der geschilderten Weise. Die von den Spalten begrenzten Kalkblöcke vererzen zunächst nur randlich. Je näher sie an der Diffusionspforte liegen, desto früher erstreckt sich die metasomatische Umwandlung ins Innerste. Weiterer Abstand davon und ferner auch ein größeres Format der Blöcke hat ein Vertauben nach innen zu zur Folge. Es ist relativ berechtigt, beim Aderkalk davon zu sprechen, daß ein Fortschreiten der metasomatischen Verdrängung, also auch eine Vordiffusion möglich sei, ehe die Vorstrecke vollkommen vererzt ist. —

Digitized by Google

Was hier von der Vererzung gesagt wurde, das gilt auch von anderen Prozessen. Deshalb sind die sekundären Teufenunterschiede der Erzlagerstätten oft so wenig regelmäßig gebaut, und die Oxydationszone im zerklüfteten Gestein so wenig scharf. Aber nur bei der Betrachtung der Gesamtheit könnte man anfangs an einem gleichmäßigen Fortschritt der Diffusion zweifeln. Aus der Perspektive der einzelnen Stücke gewahrt man dagegen die wirklichen scharfen Grenzen.

Eine besonders günstige Gelegenheit zur Anwendung des Prinzips der festen Diffusionsbahnen zeigt sich bei den Erzschläuchen, welche O. Trüstedt aus dem Gebiet bei Pitkäranta am Ladogasee beschrieben hat.[1]) Da es sich um wenig verbreitete Gebilde handelt, sind einige Zeilen deskriptiven Inhalts angebracht:

Im dortigen Kalkstein finden sich Erzgebilde, welche nach dem Herauspräparieren aus dem Kalk etwa wie Baumstämme aussehen. Sie sind einige Zentimeter bis Dezimeter dick und zuweilen bis zu 80 cm lang. Der Stamm ist meist rund, aber auch oval oder elliptisch. Macht man einen Querschnitt, so sieht man, daß nicht allein das Äußere baumförmig ist. Es zeigt sich nämlich eine Bänderung, welche lebhaft an die Jahresringe im Holz erinnert. Fig. 31 zeigt den Querschnitt durch einen ziemlich runden, Fig. 32 denjenigen durch einen ovalen Stamm. Die dunklen Linien bestehen hauptsächlich aus Magnetit, die hellen aus Calcit, Fluorit und Vesuvian. Zuweilen sind es breite Calcitstreifen, die durch schmale Magnetitlinien getrennt werden. In anderen Fällen finden sich 15—20 Linien in der Breite von 1 cm. Wieder in anderen, z. B. in der Klaragrube, haben sie mikroskopische Feinheit. Man kann dann hunderte von Lagen, die regelmäßig wechseln, in Erzstücken feststellen, die dem bloßen Auge homogen erscheinen.

Wie aus Fig. 33 ersichtlich ist, stellen sie Verbindungsstücke her zwischen einzelnen, im Kalkstein liegenden, plattenförmigen Erzmassen (a—b und c—d). Letztere haben ebenfalls einen so struierten Bau.

Wie schon erwähnt, benutzte O. Trüstedt hier den Ausdruck „Erzschläuche". Denn sie sollen „im wahren Sinne des Wortes Adern, Arterien innerhalb der Kalkmassen bilden und Ähnlichkeit mit den aus dem carbonischen Kalkstein von Derbyshire und anderen Orten in England bekannten pipeveins oder Röhrengängen haben. Pošepný nannte solche Gebilde treffend Erzschläuche und hat diesen Gebilden

[1]) O. Trüstedt, Die Erzlagerstätten von Pitkäranta am Ladogasee (Helsingfors 1907).

Digitized by Google

der Form nach vollkommen entsprechende, mit aufeinanderfolgenden Krusten von Silbererzen gefüllte, nahezu zylindrische Hohlräume aus dem Grubendistrikte Valle Sacca bei Rézbánya in Ungarn geschildert."

Das Wort „Erzschlauch", welches sich inzwischen so weit eingebürgert hat, daß es auch hier weiter verwendet werden möge, weckt eine Vorstellung von der Entstehung, die Trüstedt nach seinen brieflichen Mitteilungen jetzt vollkommen verlassen hat. Er ging damals von der Idee aus, daß zuerst schlauchförmige Hohlräume von

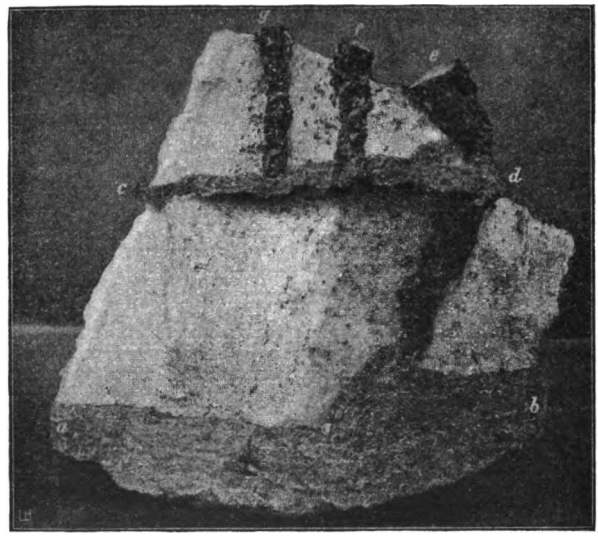


Fig. 33.

Erzschläuche im Kalkstein. ($^1/_6$ d. nat. Gr.)

der Weite der jetzigen Erzmassen im Kalkstein vorhanden gewesen seien und sich dann durch Inkrustation ausgefüllt hätten. Daß es wässerige Lösungen gewesen sein mußten, welche die Vorstufe des Magnetits schufen, stand ihm von vornherein ganz fest. Er bevorzugt dabei die Aszension, im Gegensatz zu Hj. Sjögren[1]) und V. Tiberg, welche bei der Erklärung der skandinavischen Skarneisenerze deszendierende Erzsolutionen annahmen. Für den lagenförmigen Aufbau kam damals nur ein äußerer Rhythmus in der Zuführung der hauptsächlich aus Eisen und Kieselsäure, daneben aber auch aus Tonerde und Fluor bestehenden Vererzungsmittel in Betracht: „Daß die Zusammen-

[1]) Hj. Sjögren, Geol. För. Förh. 1891.

Digitized by Google

setzung der letzteren außerordentlich häufig gewechselt haben muß, wird durch die große Zahl der in den einzelnen Schlauchschnitten

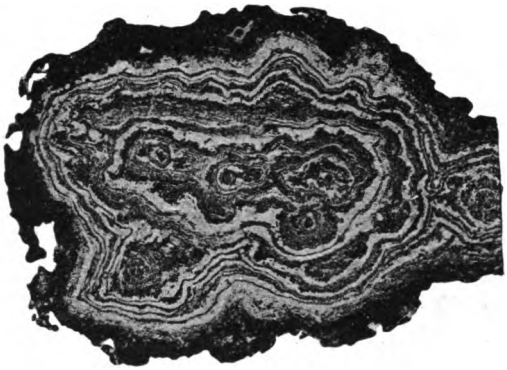


Fig. 34.

Querschnitt durch einen Erzschlauch. (0,9 d. nat. Gr.) (Dunkel = Magnetit, bzw. Granat. Hell = Vesuvian, Fluorit, Calcit usw.)

beobachteten Schichten unzweifelhaft bewiesen. Man wird hier unwillkürlich an die bekannten Achatmandeln der Melaphyre und Basalte

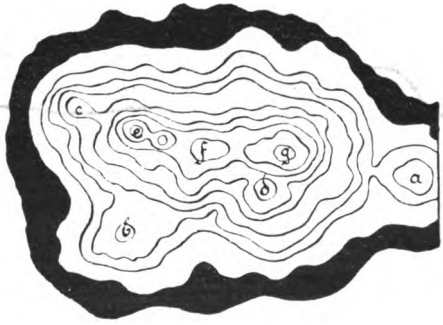


Fig. 35.

Schema zu vorigem nach Trüstedts ursprünglicher Annahme.

mit ihren abwechselnd heller und dunkler gefärbten, aus dichten Quarzmineralien aufgebauten Anwachsstreifen erinnert, deren Bildung nach M. Bauer[1]) und E. Erdman[2]) höchstwahrscheinlich in der Weise vor

[1]) M. Bauer, Edelsteinkunde (1896).

[2]) E. Erdman, Om ädelstenar och andra mineraliska, Geol. För. Förh. **21** (1899).

Digitized by Google

sich gegangen ist, daß die betreffenden Blasenräume abwechselnd gefüllt und entleert wurden." Die äußerste Lage der Erzschläuche sollte sich also zuerst gebildet haben. Das Zustandekommen der in Fig. 34 wiedergegebenen komplizierten Struktur eines Erzschlauchquerschnitts (Dünnschliff) stellte er sich so vor, daß die Ausfüllung der Hohlräume sukzessiv in der Reihenfolge der Buchstaben des Schemas Fig. 35 erfolgt sei: „Nachdem sich nämlich rund um die Wände des Hohlraums eine 8 bis 10 mm dicke Magnetitkruste abgelagert, kamen sukzessiv bald feinere, bald gröbere Lagen von abwechselnd Vesuvian, Fluorit und Magnetit zum Absatz, bis schließlich die kleine Bucht a vom Hauptraum abgetrennt wurde. Die Krustenbildung fuhr jetzt in dem linksseitigen großen Raume, sowie in der Röhre a getrennt fort und hörte in letzterem erst auf, nachdem der zentrale Zufuhrkanal durch fortgesetzte Mineralbildung vollständig verstopft worden war. Noch lange nach Fertigbildung des Nebenschlauchs a fuhr aber der Krustenabsatz im Hauptkanal unter Abschnürung von Seitenröhren in der angeführten Reihenfolge fort, bis auch dort die mineralablagernde Tätigkeit im Zentrum g ihr Ende fand."

Im Gegensatz hierzu steht die Theorie von R. Beck[1]), wonach sich die Erzlösungen von schmalen Hohlräumen aus durch laterales Eindringen im kalkigen Nebengestein verbreitert hätten. „Im allgemeinen sind daher die Lagen keine Krusten, wie in echten Hohlraumausfüllungen, sondern Verdrängungsschalen, welche die Etappen im Vordringen der thermalen Lösungen im porös gewordenen Kalkstein bezeichnen." Und weil nur in dem nicht silicatisierten Kalkstein eine metasomatische Verdrängung möglich war, „sind auch die im Stein verstreuten Skarnaugen als unverdaute Partien unvererzt inmitten der Erzschläuche erhalten geblieben." (Vgl. auch Fig. 22.)

Direkt zur Anwendung der Diffusionstheorie schritt 1908 A. Knopf.[2]) Er fand im Kalkstein der Zinnerzlagerstätten der Seward-Halbinsel in Alaska konzentrisch lagenförmig aufgebaute Gebilde von Magnetit, Fluorit, Vesuvian, Hornblende und basischen Plagioklas, welche vollständig den Erzschläuchen von Pitkäranta entsprechen. Bei der metasomatischen Verdrängung des Kalkes, welche in der Hauptsache nach der Formel

$$2\,FeF_3 + 3\,H_2O + 3\,CaCO_3 = 3\,CO_2 + 3\,CaF + 2\,Fe(OH)_3$$

[1]) R. Beck, Lehre von den Erzlagerstätten, 3. Aufl., 1 (Berlin 1909) 139.

[2]) A. Knopf, Geology of the Seward Peninsula Tin Deposits, Bull. U. S. Geol. Surv. 358, 48 (1908).

Digitized by Google

verlaufen soll, habe man mit Diffusionen zu rechnen. Und hierbei entstände dann die gebänderte Struktur genau so wie bei dem Experiment mit Silberchromat.

Zur Stütze dieser Theorie, der er nach persönlichen Mitteilungen

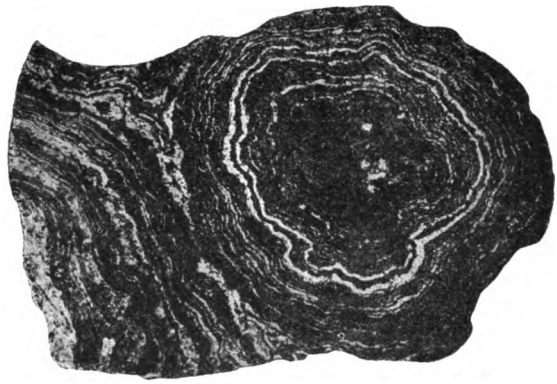


Fig. 36.
Berührungszone zweier Erzschläuche. (0,5 d. nat. Gr.)

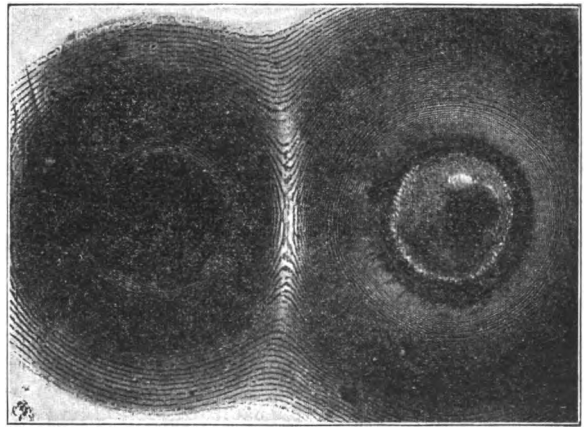


Fig. 37.
Zusammenstoßende Ringsysteme von Silberchromat.

beitrat, vermochte Trüstedt ein charakteristisches Belegstück zu liefern: Fig. 36 stellt die Berührungszone zweier Erzschläuche in etwas verkleinertem Maßstabe dar. Es sind genau die gleichen Zeichnungen dabei zu sehen, welche man erhalten kann, wenn sich zwei Ringsysteme von Silberchromat nebeneinander entwickeln (vgl. Fig. 37).

Digitized by Google

Nebenbei ist auch die Störung der Ringbildung, welche wahrscheinlich erst sekundär bei der Umwandlung des Eisenhydroxyds in Magnetit eintritt, hier viel geringer als bei den früheren abgebildeten Schläuchen.

Da eine die beiden Systeme trennende Wand fehlt, konnte es sich jedenfalls nicht um Ausfüllungen von Hohlräumen handeln, welche die Weite des jetzigen Gebildes hatten. Lateralsekretion ist nicht allein aus chemischen, sondern auch aus morphologischen Gründen ganz ausgeschlossen. Rechnet man mit einer metasomatischen Diffusion, so kann diese nur zentrifugal gewesen sein. — So wird man auch damit rechnen können, daß den Punkten a bis g des Schemas Fig. 35 ursprünglich Querschnitte durch kleine Spalten (die nicht direkt rund zu sein brauchten) im Kalkstein entsprachen, und daß von diesen aus gleichzeitig die laterale Metasomatose ausging. Zuerst kamen die einzelnen Ringsysteme in Berührung, dann bildeten sich Ringe, welche zwei und mehr Diffusionszentren umschlossen. Auch diese Details lassen sich mit Silberchromat und anderen rhythmisch sich niederschlagenden Substanzen leicht nachahmen.

Man könnte einwenden, daß bei dieser Erklärungsart keine Gebilde entstehen könnten, welche auf so lange Strecken hin annähernd gleiche Dicke besitzen. Sie müßten sonst dort, wo die Erzlösung eintritt, viel dicker sein. Aber diese Schwierigkeit hebt sich sofort, wenn man bedenkt, daß das laterale, erst durch Metasomatose ermöglichte Fortschreiten der Erzlösung ganz außerordentlich viel langsamer erfolgt, als die dazu senkrechte Diffusion in dem wahrscheinlich zunächst mit Eisenhydroxyd erfüllten Raum.

A. Knopfs Gleichung sollte nur eine der chemischen Möglichkeiten andeuten. Gewiß handelt es sich um sehr viel kompliziertere Vorgänge, die hier aber nicht erörtert werden sollen. Von größerer Bedeutung sind hier die Anschauungen über die Herkunft der Erzlösungen.

Da Trüstedt beim Studium einiger Vorkommen feststellen konnte, daß dabei die Vererzung von unten nach oben fortgeschritten sei, bevorzugte er die Theorie, daß alles Eisen aus der Tiefe durch juvenile Quellen nach oben geschafft worden sei. Aber die beobachteten Tatsachen schließen gar nicht die Möglichkeit aus, daß die Erzlösungen ursprünglich doch von oben stammten. Grenzt nämlich der Kalkstein an irgend einer Stelle, unten oder an der Seite oder oben an ein Nebengestein, in welchem ein Eisensalz chemisch nicht gefällt wird, sondern diffundieren kann, so kann von diesem Berührungspunkt aus die Vererzung beginnen. Für einen Wiederaufstieg ist kein besonderes, von unten nach oben erfolgendes Drängen nötig, wenn man dabei mit

Digitized by Google

Diffusionsvorgängen rechnet. Als solche feste Diffusionsbahnen können hier die Schiefer, der Rapakiwigranit, die Pegmatitgänge funktionieren.

Tatsächlich finden sich die Vererzungen nicht allein, wie im Schema des Kalkbruchs von Hopunwaara (Fig. 21) angegeben wurde, im Kontakt mit dem Rapakiwi, sondern auch, wie das Schema, Fig. 22 (d und e) zeigt, im Kontakt mit dem Schiefer. In der Herberzgrube I durchsetzt ein Rapakiwitrum von 20 bis 30 cm Breite den Kalkstein. Ringsum erweist sich letzterer auf 80 bis 100 cm Breite vollkommen durch Eisenerz verdrängt. Es ist natürlich vollkommen ausgeschlossen, daß die verhältnismäßig geringe Magmamenge all dieses Metall aus seinem eignen Material geliefert habe. Als feste Diffusionsbahn kann er aber allmählich einen Teil jener außerordentlich großen Menge von Eisenverbindungen dem Kalkstein zugeleitet haben, welche bei der Verwitterung des höher gelegenen frei wurden.

XVIII.
Marlekor.

Aus zwei Diffusionsgesetzen, mit welchen bisher schon operiert worden war, läßt sich ein drittes ableiten, das ebenfalls für die Geologie einige Bedeutung hat.

Das erstere kann in folgenden Satz zusammengefaßt werden: Die gleiche Silbernitratlösung dringt in einer Chlornatrium enthaltenden Gallerte in der Zeiteinheit um so weiter vor, je weniger konzentriert das Chlornatrium ist.

[An Stelle von Silbernitrat und Chlornatrium kann man dabei jedes andere Paar von diffusiblen Substanzen setzen, welche miteinander reagieren. An Stelle der Gallerte kann jedes Milieu treten, in welchem nur eine Fortbewegung durch Diffusion möglich ist. Aus dem Satzteil „die Chlorsilberbildung reicht weiter" darf durchaus nicht herausgelesen werden, daß sich mehr Chlorsilber gebildet habe. Es ist vielmehr nur auf einen größeren Raum verteilt als bei höherer Konzentration des Chlornatriums.]

Der zweite Satz lautet: Wird Chlor auf diese Weise an einer Stelle der Gallerte aus der löslichen in eine unlösliche Verbindung übergeführt, so diffundiert Chlornatrium aus der Umgebung nach dem Fällungsorte hin.

[Denn der Fällungsort wirkt genau so wie ein Ort, in dem überhaupt kein Chlorid vorhanden war, oder besser noch: wie ein solcher, dem

Digitized by Google

ständig Chlorid entzogen wird. Die zentripetale Diffusion des Chlornatriums ist die Folge des wirklichen oder scheinbaren Bestrebens jeder diffusiblen Substanz, sich in dem verfügbaren Raume gleichmäßig zu verteilen.]

Mit der Chlorsilberbildung ist also nicht allein an jenem Ort, wo sie erfolgt, eine Beseitigung von löslichem Chlorid verbunden, sondern auch die Umgebung verarmt daran. Und da die Nachdiffusion der entfernteren Reserven des Chlornatriums einige Zeit erfordert, ist die allernächste Umgebung des Orts der Chlorsilberbildung umgeben mit einer an Chlornatrium besonders armen Zone.

[Das dortige Konzentrationsgefälle des Chlornatriums kann sehr steil sein. Man kann sich leicht hiervon überzeugen, wenn man ein bei Versuch XV erhaltenes Präparat in einer nicht zu schwachen Silbernitratlösung badet. Dann wird die ganze Schicht mit Chlorsilber imprägniert. Nur um die vorher entstandenen Chlorsilberkreise herum sind „Höfe" vorhanden, welche frei oder sehr arm an Chlorsilber sind.]

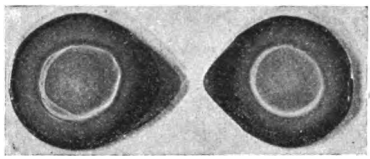


Fig. 38.
Scheinbar chemische Fernwirkung zweier Diffusionskreise.

Daraus läßt sich jener dritte Satz ableiten, dessen petrographische Bedeutung hier behandelt werden soll:

Zwei Chlorsilbermassen, die in einigem Abstand voneinander naszieren, können sich gegenseitig beeinflussen, lange ehe sie sich so weit ausgedehnt haben, daß sie zusammenstoßen. Die Beeinflussung tritt dann ein, wenn die ihnen vorauseilenden chloridarmen Höfe in Berührung kommen. In der Verbindungslinie der beiden Diffusionszentren werden die nachrückenden Reserven des Chlornatriums immer geringer, das Silbernitrat findet also weniger Widerstand und es dringt deshalb hier weiter vor als an den anderen Stellen. So tritt eine Deformation der ursprünglichen Kreisform ein. Die Chlorsilbermassen müssen aufeinander zuwachsen.[1])

Und dies ist tatsächlich auch der Fall. Wenn derartige scheinbar chemische Fernwirkungen sich zuweilen schon bei kurz dauernden Laboratoriumsversuchen auf Entfernungen von mehreren Zentimetern hin äußern, so können sie natürlich gar nichts zu tun haben mit den

[1]) R. E. Liesegang, Scheinbar chemische Fernwirkung, Ann. d. Phys. [4] **19**, 406 (1906); **32**, 1095 (1910). — Nachahmung von Lebensvorgängen, Arch. f. Entwicklungsmechanik **32**, 646 (1911).

Digitized by Google

unmittelbaren Molekularkräften, deren Reichweite von den Physikern zu kaum $^1/_{10\,000}$ mm berechnet ist.

Die Erscheinung zeigt sich bei

Versuch XXXII. Man vermische 15 ccm einer 10prozentigen Gelatinelösung mit 3 ccm einer 2prozentigen Chlornatriumlösung und breite diese auf einer 13 × 18 cm großen Glasplatte aus. Nach dem Erstarren kommt darauf ein Tropfen (von ca. $^1/_5$ ccm) einer 20prozentigen Silbernitratlösung. In einem Abstand von 4 cm davon wird gleichzeitig ein zweiter Silbernitrattropfen aufgesetzt. Zuerst erfolgt die Chlorsilberbildung gleichmäßig nach allen Seiten. Ist ein Abstand von 1 cm vom Tropfenrand erreicht (Fig. 38), so schreitet die Ausbreitung an fast allen Stellen nicht mehr fort. Nur in der Verbindungslinie der beiden Tropfen dringt das Silbernitrat noch weiter vor (Fig. 39), und wenn dann die Zonen der Silbernitratdiffusionen in Berührung gekommen sind, verbreitert sich die Verbindungsstrecke (Fig. 40). — Alle diese Etappen kann man sich auf einem einzelnen Präparat leicht dadurch konservieren, daß man es während seiner Entstehung von Zeit zu Zeit einmal dem Tageslicht aussetzt. Die am fertigen Präparat besonders auf der Rückseite erkennbaren Belichtungslinien haben Lemniskatenform.

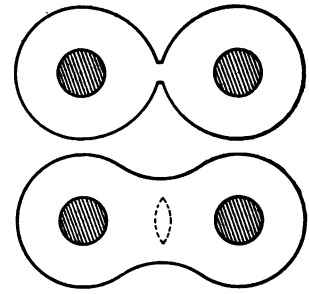


Fig. 39 und 40.
Lemniskatenbildung zweier Diffusionskreise.

In diesem Fall ist das Silbernitrat an der beeinflußten Zone um die Hälfte weiter diffundiert als normal. Bei anderen Konzentrationsverhältnissen oder anderen Reaktionen können die Unterschiede noch größer werden.

Zwischen den beiden Diffusionskreisen trifft das Silbernitrat auf eine Zone, welche von Chlornatrium ziemlich entblößt ist, so daß hier die Trübung nur gering ist oder ganz fehlt (vgl. Fig. 41). Setzt man den Versuch sehr lang fort, so daß das Chlornatrium zentripetal in den Chlorsilberbereich eindringt, so kann diese Lücke mehr oder weniger ausgefüllt werden.

Aus diesem Phänomen kann man u. a. den physikalischen Teil einiger eigenartiger Formen der Marlekor (Imatrasteine) ableiten.[1])

Diese Konkretionen kommen bekanntlich im Bändermergel vor. Der

[1]) R. E. Liesegang, Die Lemniskatenform der Imatrasteine, Zentralbl. f. Min. usw. **1912**, 390.

Digitized by Google

vertikale Querschnitt derselben zeigt Schichten von verschiedener Färbung, welche gleiche Abstände voneinander aufweisen, wie die „Jahresschichten" des Mergels selber. „Die Blätter des Mergels und der Marlekor", sagte A. Erdmann[1]) 1868, „sind Fortsetzungen voneinander. Selbstverständlich würde dies nicht der Fall sein können, wenn die Marlekor sich als Fremdkörper in den Ton bei dessen Absatz eingebettet hätten." Deshalb erklärte F. Richters 1912: „Die Marlekor sind verkittete Stücke Bändermergel."[2])

Die Verkittung wird in der Hauptsache durch Calciumcarbonat bedingt. Während die schwedischen Mergel, welche Marlekor führen, ½ bis 3 % davon enthalten, zuweilen sogar frei davon sind, kann der Gehalt im Marleka auf über 50 % ansteigen. In anderen Fällen kommt aber auch bis zu 10 % Eisencarbonat vor.

Die bei dieser Verkittung beteiligten Diffusionen verlaufen in dem

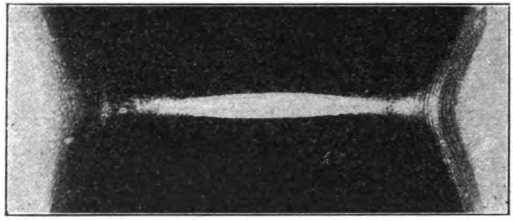


Fig. 41.

Lücke zwischen zwei Diffusionszentren.

geschichteten Mergel nicht gleichmäßig nach allen Richtungen hin. Dadurch wird nach Richters die eigenartige Form schon bei den einfacher gebauten Steinen bedingt.

Der Chemismus der Entstehung ist noch nicht geklärt, und es sollen auch hier nicht die Möglichkeiten aufgezählt werden. Für die Diffusionstheorie ist nur von Bedeutung, daß meist im Zentrum des Steines irgend ein kleiner Körper entdeckt werden kann, der Anlaß für die Konkretionsbildung gewesen ist.

Eine Anzahl der Marlekor ist hantel- oder brillenförmig. Hier hat man es mit zwei Zentren zu tun, die in einem Abstand von einigen Zentimetern liegen. Die äußere Form entspricht dann oft vollkommen jenen, welche man bei Versuch XXXII erzielen kann. Und im Quer-

[1]) A. Erdmann, Exposé des formations quaternaires de la Suède (1868).

[2]) F. Richters, Über Marlekor, Prometheus **23**, 697 (1912).

Digitized by Google

schnitt findet man dann auch jene inneren Lemniskaten wieder, welche das zeitweise belichtete Chlorsilberpräparat zeigt. Richters sagt von dem in Fig. 42 in halber Größe abgebildeten Marleka, er sei „von zwei Polen, die sich als zwei gelbe Flecke kennzeichnen, beherrscht. Um dieselben befinden sich schwarze Höfe und an verschiedenen Stellen deutlich die charakteristischen ∞-Linien. Der Umriß des ganzen Steines ist ebenfalls eine Lemniskate". Diese Zeichnung ist sehr deutlich, „wenn auch nicht von derselben Schärfe der Grenzlinien der Liesegangschen Präparate; das ist leicht verständlich wegen der geringeren Homogenität des Mergels gegenüber der Gelatine und wegen des Einflusses der Schwerkraft".

Waren mehr als zwei Zentren benachbart, so ergeben sich solche Umrisse, welche ebenfalls aus den Diffusionsgesetzen berechnet werden können.

In einem Fall hat Richters in jedem Zentrum eines Doppelmarleka eine sehr gut erhaltene Schneckenschale gefunden. Ihr Kalk war noch

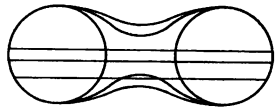


Fig. 42.
Querschnitt durch einen Marleka. (0.5 d. nat. Gr.)

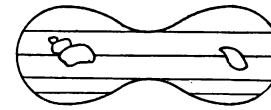


Fig. 43.
Marleka mit zwei Schneckenschalen als Diffusionszentren. (0,5 d. nat. Gr.)

unversehrt. Man kann also nicht von der Ansicht ausgehen, daß dieser die Verkittung der Umgebung bewirkt habe. (Fig. 43.)

Trotzdem muß man bei Gebilden, welche derartig aufeinander zuwachsen, irgend eine zentrifugale Diffusion annehmen. Da der Kalk von außen kommt, muß etwas, was den Kalk fällt, von den Zentren ausgehen. Denn bei ausschließlicher zentripetaler Diffusion, wie sie z. B. dann vorhanden sein würde, wenn die Kalkschalen allein als Keime für die Ausscheidung einer übersättigten Calciumcarbonatlösung wirken würden, müßte in der Verbindungslinie ein geringerer Anbau stattfinden, als an den anderen Stellen. Es ist möglich, daß hierbei ebenso wie bei den Lebacher Knollen und manchen anderen Konkretionen Abbauprodukte der organischen Substanz Anlaß für diese zentripetale Diffusion gaben. Einen dieser Wege hat bei einer anderen Angelegenheit einmal G. Steinmann angedeutet: Daß nämlich naszierendes Ammoniumcarbonat diese Fällung bewirke.

Digitized by Google

XIX.
Ausblick auf weitere Diffusionsprobleme in der Geologie.

In zahlreichen anderen Fällen lassen sich ebenfalls diese oder jene der beschriebenen Diffusionswirkungen zur Erklärung von geologischen Phänomenen heranziehen. Oft ist nur der Chemismus verschieden, das Morphologische aber das gleiche. Das andere Mal ist bei qualitativ ähnlichen chemischen Verhältnissen nur das Quantitative verschieden. Die Diffusion kann dann in umgekehrter Richtung fortschreiten. In dieser Beziehung verdient ein Objekt Erwähnung, welches vielleicht ein Gegenstück zum Achat, also dem typischsten Beispiel der Diffusionsgeophysik ist: Bei australischen Opalen, welche die Spalten eines eisenschüssigen Gesteins ausfüllen, beobachtet man zuweilen eine Anzahl von sehr feinen opalisierenden Kieselsäurebändern, welche parallel zum Spaltrand laufen. Während bei der Achatentstehung Eisen aus dem Nebengestein in die Kieselsäuregallerte eindrang, scheint hier umgekehrt Kieselsäure ins Nebengestein eingedrungen und dort rhythmisch gefällt worden zu sein.

Eine Voraussetzung hierfür ist die, daß ein Teil dieser Kieselsäure wirklich gelöst gewesen sei. Bei der geringen Löslichkeit der freien Kieselsäure ist es wahrscheinlicher, daß es sich dabei um ein Alkalisilicat handelte. Es muß dies besonders betont werden, weil man zuweilen die Ansicht hört, Kieselsäurekonkretionen könnten dadurch zustande kommen, daß ein Kieselsäuresol den Boden durchsickere, und daß dann durch Keimwirkung eine Ansammlung an einzelnen Stellen erfolge. In Wirklichkeit reagiert aber ein Kieselsäuresol nicht auf Kieselsäurekeime. Der Chemiker, welcher nicht nur purissime, sondern mehr geologischen Verhältnissen angepaßt arbeitet, weiß, daß von früheren Versuchen her ruhig feste Kieselsäureteile in den Gefäßen enthalten sein durften, in welchen man Kieselsäuresole aufbewahrt. Sie wirken nicht darauf. Voraussetzung für jede Keimwirkung ist die Anwesenheit übersättigter echter Lösung, welche in dem betreffenden Milieu diffundieren kann. Ganz anderer Art sind dagegen die Effekte, welche dadurch erzielt werden können, wenn man ein nicht dialysiertes, also Säureüberschuß enthaltendes Kieselsäuresol z. B. mit einem Stück Calciumcarbonat in Berührung bringt. Dadurch, daß in dessen Umgebung Säure beseitigt wird, gelatiniert dort die Kieselsäure. Eine

Digitized by Google

Keimwirkung liegt dabei nicht vor. Aus der Umgebung diffundiert kein weiteres Kieselsäuresol dorthin.[1])

E. Geinitz hat auf Konkretionen aufmerksam gemacht, welche in chemischer Beziehung den Lebacher Knollen nicht unähnlich sind.[2]) Morphologisch unterscheiden sie sich von letzteren hauptsächlich dadurch, daß eine rhythmische Fällung dabei stark sichtbar wird, während sie bei den Lebacher Knollen kaum angedeutet ist, und in vielen Fällen wenigstens durch spätere Verwitterung gedeutet werden kann. Hier ist sie dagegen primär entstanden. — „In den oberen Lagen der Diluvial-

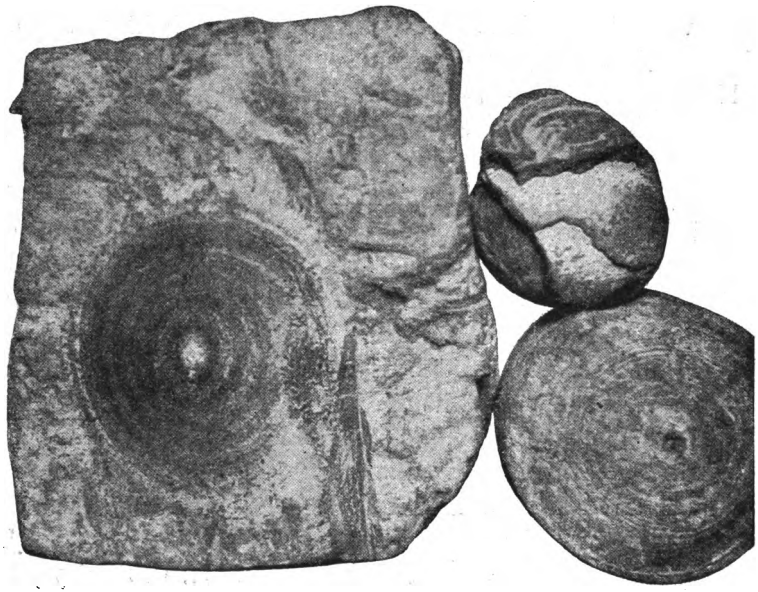


Fig. 44.

Konkretionen in Diluvialtonen. (Nach E. Geinitz.)

tone," sagte Geinitz, „die durch den Einfluß der atmosphärischen Wässer ihre blaugraue Farbe verloren haben und gelb gefärbt sind, sieht man häufig, oft massenhaft verteilt, festere, kugelrunde, elliptische oder zylindrische Konkretionen von härterer Beschaffenheit, die sich mehr oder weniger leicht aus dem umgebenden Ton herauslösen lassen. Sie zeigen einen ausgeprägt konzentrischen Bau, indem sie nämlich aus konzentrisch wechselnden Lagen bestehen, welche abwechselnd

[1]) R. E. Liesegang, Wachsende Kieselsäuregele, Koll.-Zeitschr. **10**, 273 (1912).
[2]) E. Geinitz, Zentralbl. f. Min. usw. **1912**, 282.

Digitized by Google

reinere Tonmasse und eisenschüssigen Ton zeigen. Letzterer kann wohl auch zu einer festen Rinde werden. Entsprechend ihrem Bau bröckeln sie zuweilen in Schalenform auseinander. Fig. 44 zeigt drei solcher Beispiele: Ein Tonstück mit einer durchschnittenen Kugel, eine kugelige Knolle und den Querschnitt einer bombenförmigen Knolle von 9 cm Durchmesser. Zahlreiche festere, eisenschüssige Zonen wechseln mit helleren, tonreicheren ab. Im Zentrum ist ein Rest von Schwefelkies zu erkennen, welcher den Ausgangsort der nach und nach in den Ton sich verbreiternden Lösung bildete. In andern Fällen ist der Schwefelkieskern bereits aufgebraucht. — In gleicher Weise wie bei dem Versuch von Liesegang rückte also auch hier die Lösung als übersättigte Lösung in den Ton vor und bildete nur sprungweise feste Niederschläge." — Bei einem Nachahmungsversuch mit Diffusionen von Mohrschem Salz in einer Tonschicht erhielt Geinitz konzentrische helle und dunkle (Oxydations-) Ringe.

Tonlinsen von oft mehreren Metern Durchmesser, d. h. Sand, welcher durch viel Ton und etwas Eisenhydroxyd verkittet ist, zeigen oft ebenfalls ausgezeichnete, durch verschiedene Verteilung des Eisens bedingte konzentrische Bänderungen. Bei einer Erörterung darüber, ob auch diese durch eine zentrifugale Diffusion zustande kamen, oder nach Art der Achate, ist zu bedenken, daß beide Diffusionsarten dabei wirksam sein konnten. D. h. zuerst konnte eine zentrifugale Diffusion ohne rhythmische Fällung erfolgen, während eine solche später durch eine neue zentripetale Diffusion einer anderen Substanz eintrat.

Jedenfalls erscheint die Erklärung solcher Strukturen von Konkretionen durch Diffusionsvorgänge plausibler als jene, welche J. H. Gardner[1]) für einen speziellen Fall versuchte. H. C. Sorby[2]) hatte angenommen, daß die Erbsensteine ebenso entständen, wie ein im Schnee gerollter Schneeball. Die kleinen prismatischen Aragonitkriställchen sollten also vorgebildet sein und nur gesammelt werden. Gardner übertrug diese Anschauung auf einige mexikanische konzentrisch-schalige Tonkonkretionen. Kleine zusammengeballte Schlammpartikel würden von dem langsam fließenden Fluß über das schlammige Bett gerollt und wüchsen dabei nach Art einer Rollawine. Den Wechsel der Ton- und Sandlagen ließ er dadurch zustande kommen, daß diese Materialien auf dem Boden des Flusses wechselten.

Die auch von Geinitz angewendete Theorie von einem Pyritkern

---

[1]) J. H. Gardner, Journ. of Geol. **16**, 452 (1908).
[2]) H. C. Sorby, Quart.-Journ. Geol. Soc. London **35**, 56 (1879).

Digitized by Google

als Diffusionszentrum hat manches Verlockende für die Erklärung verschiedener Eisenkonkretionen. — Dadurch, daß eine lösliche Form, nämlich das schwefelsaure Eisenoxydul sich zwischen die beiden unlöslichen, nämlich Pyrit und Eisenhydroxyd schiebt, bildet letzteres keine Pseudomorphose auf dem Pyrit, sondern es verteilt sich auf einen unvergleichlich viel größeren Raum. Aus der Perspektive des Pyrits erfolgt also diese Reaktion exogen. Eine endogene Reaktion würde nur dann eintreten können, wenn das Umwandelnde plötzlich in hoher Konzentration zuträte. Unter solchen Umständen, also durch Überrumpelung, kann man selbst nach einer so löslichen Substanz wie Chlornatrium Pseudomorphosen herstellen. Eine solche aus Chlorsilber kann man z. B. dadurch erzeugen, daß man Chlornatriumkristalle mit einer Auflösung von Silbernitrat in der gleichen Menge Wasser übergießt. — Die ergiebige Mitwirkung des Eisenhydroxyds, welches aus einer verhältnismäßig geringen Pyritmenge hervorgegangen ist, bei der Konkretionsbildung ist dadurch zu erklären, daß es den großen Raum nicht allein einnimmt, sondern dort nur als Verkittungsmaterial zwischen anderen Körpern abgelagert ist.

Bei anderen Eisenkonkretionen braucht man die Pyritvorstufe nicht anzunehmen: Findet man in tertiären Meeressanden Knochenhaufen durch Eisenhydroxyd zu einem zusammenhängenden Block verkittet, sieht man um einzelne Knochen herum, ehe man sie aus dem lockeren Sande herausnimmt, letzteren ringsum durch Eisenhydroxyd gerötet, so kann dies auf einer analogen exogenen Reaktion beruhen, wie sie im Versuch mit der Eischale und der Eisenchloridlösung geschildert wurde. D. h. die Säure, welche aus der zuwandernden Eisenverbindung hydrolytisch abgespalten wird, wird von Calciumcarbonat neutralisiert, und so fällt Eisenhydroxyd aus. Ein teilweiser echter metasomatischer Ersatz ist daneben natürlich nicht ausgeschlossen. Waren die Kalkteilchen nur klein, so braucht man nachher in diesen zoogenen Konkretionen keinen Kern mehr zu finden, der über die Genesis Aufschluß geben kann.

Im Prinzip ganz ähnlich ist auch die Art, nach welcher lebende Wasserpflanzen mit Krusten von Calciumcarbonat, von Eisen- oder Manganhydroxyd umhüllt werden können. Den Bicarbonaten wird Kohlensäure durch die belichteten chlorophyllhaltigen Pflanzenteile entzogen, Monocarbonate werden exogen gefällt, Bicarbonate diffundieren aus der Umgebung nach, usf. Beim Eisen und Mangan kommt noch die Wirkung des Sauerstoffs, welcher die grünen Pflanzenteile verläßt, dazu.

Digitized by Google

Ist bei gewissen Gesteinsumwandlungen der Chemismus oder die Herkunft einer umwandelnden Substanz noch strittig, so kann man zuweilen schon allein aus der inneren Gestalt des noch nicht durch und durch veränderten Gesteins feststellen, daß Diffusionsprozesse dabei eine wesentliche Rolle spielten. Darauf deutet z. B. im dolomitisierenden Kalkstein das Rundungsbestreben der noch aus Calciumcarbonat bestehenden Reste hin. (Auch die zuweilen im dolomitisierten Massenkalk vorhandenen Bänderungen durch Eisenverbindungen zeigen derartiges an.) Wenn hierbei, im starken Gegensatz zu der von Ch. Darwin beschriebenen Calciumphosphatbildung aus Korallenkalk durch übergelagerten Guano,[1]) das Umgewandelte nicht dicht ist, sondern porös, so muß doch die Magnesiumverbindung in der Umgebung jener Stellen, wo sie Dolomitisierung bedingt, auf dem Diffusionswege vorrücken.

Poren und weitere offene Bahnen sind, nachdem einmal die Umwandlung des Gesteins in eine andere feste Substanz begonnen hat, nur für die Herbeischaffung der entfernteren Reserven günstig. Selbst bei einer aufsteigenden Mineralquelle, bei der zuerst nur das Fließen sich dem Betrachtenden aufdrängt, darf man nicht vergessen, daß auch Diffusionen vorhanden sein müssen. In der Nachbarschaft des Spaltes wird ein kompaktes Gestein von Kohlensäure oder anderen gelösten Bestandteilen der Quelle auf dem Diffusionswege durchdrungen. Denn die Verwitterungen, Zementierungen usw. erstrecken sich dabei seitwärts meist so weit, daß ein Zutritt von Fließendem dort nicht angenommen werden kann.

Nicht ausschließlich erfolgen allerdings solche Imprägnationen durch Diffusion. Es ist noch eine andere Fortbewegungsart der Materie da, die zwischen Fließen und Diffundieren steht. Sie kommt dort in Betracht, wo ein stärkerer einseitiger Druck vorhanden ist. Namentlich H. Bechhold[2]) hat sie bei seinen Untersuchungen über die Ultrafiltration studiert. Sie unterscheidet sich dadurch von der Diffusion, daß die Materieteilchen, welche sich hier fortbewegen, dies nicht allein aus eigenem Antrieb tun. Ihr Molekül ist dafür zu groß oder es handelt sich wie bei Kieselsäuresolen um Kolloide, deren Teilchen aus mehreren

[1]) C. Elschner brachte neuerdings Stücke, durch Guano in Calciumphosphat verwandelten Kalkes von Nauru und anderen Koralleninseln des pazifischen Ozeans mit, welche eine ganz wundervolle Bänderung zeigen. Sie steht derjenigen der Achate durchaus nicht nach. Das Phosphat tritt hier in einer amorphen glasigen Form auf, welche ein Sickern des Wassers vollkommen verhindert.

[2]) H. Bechhold, Die Kolloide in Biologie und Medizin (Dresden 1912).

Digitized by Google

Molekülen aufgebaut sind. Hier ersetzt eine äußere Triebkraft die autogene. Durch solche Ultrafiltration kann ein Gestein auch mit solchen Stoffen imprägniert werden, welche ohne Druck nicht hineingelangen würden. Aber diese Fortbewegungsart kann nur dort ähnliches vollbringen wie die Diffusion, wo man es mit Zerstreuungen von Materie zu tun hat. Ein erhebliches Zusammenfinden gleicher Teilchen, wie bei den Kristallisationen und Konkretionsbildungen wird durch Ultrafiltrationen nicht veranlaßt.

Selbst an Stellen, wo ganz ungeheure Drucke tätig gewesen sein müssen, z. B. in der Nachbarschaft von Intrusionen, überwiegen die Wirkungen der echten Diffusionen jene, welche man Ultrafiltrationen zuschreiben könnte. Es ergibt sich dies schon daraus, daß letztere nur eine Fortbewegung in einer Richtung veranlassen könnte. In Wirklichkeit erkennt man aber Stoffaustausche nicht allein in der Richtung vom Magma zum Nebengestein, sondern ebensogut umgekehrt.

A. Bergeat hat in weitgehendem Maße bei seinen Studien über die Kontaktbildungen in Concepción del Oro (Mexiko) hierfür die Diffusionstheorie angewandt.[1]) Es ist dort an der Kontaktgrenze zwischen einem Granodiorit und mesozoischem, ziemlich reinem Kalkstein sowohl das Eruptivgestein wie auch der Kalk in Granatfels umgewandelt. Letzterem muß deshalb vom ersteren Tonerde, Eisen und Kieselsäure zugeführt worden sein; ersterem dagegen Kalk. Nachdem Bergeat die Bildungen erwähnt hat, welche durch Resorption im flüssigen Magma zustande kommen konnten, sagt er: „Das Verhältnis zwischen dem aus Kalkstein hervorgegangenen Granatfels und dem Granatsaum führt zu wichtigen Folgerungen. Der Granodiorit war im Kontakt bereits ein in der Hauptsache festes Gestein, also nicht mehr in der Lage, durch Schmelzung die großen Mengen von Kalk zu resorbieren, welche ihn in Granatfels umgewandelt haben. Es ist aus diesem Grunde auch kaum anzunehmen, daß er noch imstande war, die Stoffmengen abzugeben, welche notwendigerweise den recht reinen, fast tonerde-, eisen- und kieselsäurefreien Kalksteinen zugeführt werden mußten, um sie in die Silicataggregate zu verwandeln.“ Aus Verschiedenem kann man mit großer Sicherheit annehmen, „daß die Granatfelsbildung diesseits wie jenseits der Kontaktgrenze infolge einer Durchgasung oder einer Diffusion bei verhältnismäßig niedriger Tem-

[1]) A. Bergeat, Der Granodiorit von Concepción del Oro im Staate Zacatecas (Mexiko) und seine Kontaktbildungen, N. Jahrb. f. Min. usw., Beil.-Bd. 28, 421 (1909).

Digitized by Google

peratur stattgefunden hatte. Die letztere kann zu Beginn des Vorgangs nicht höher als 1420° gewesen sein; denn das ist der Schmelzpunkt des Labradors Ab_1An_1. Sie kann in den späteren Phasen nicht mehr als etwa 1180 bzw. 800° betragen haben; denn nur bis zu diesen Temperaturen sind Wollastonit bzw. Quarz beständig. Die Gase durchdrangen diffundierend die heißen festen Gesteine und bewirkten scheinbar einen völligen Stoffaustausch nach beiden Seiten des Kontakts unter völlig oder fast völlig gleichen Neubildungen. Durch die Zuwanderung von Kalk sind, wie die Analyse erkennen läßt, die Alkalien aus dem umgewandelten Granodiorit größtenteils ausgetrieben worden." „Durch die Annahme einer Durchgasung des heißen Gesteins wird auch die Umwandlung der Kieselknauer und -bänke im Marmor leicht erklärbar. Ohne daß der letztere sehr merklich silicatführend ist, können jene vollständig oder wenigstens an ihrer Oberfläche in Granatfels umgewandelt sein. Sie selbst enthalten fast keinen Kalk und kaum Eisen oder Tonerde, sie zeigen auch keine Spur einer Auflösung. Kalk, Eisen und Tonerde sind eben durch Diffusion mehr oder weniger tief in die Kieselknauer eingedrungen." — Nicht überall sind derartige Diffusionen so auffallend. V. M. Goldschmidt[1]) kam in seiner Erklärung des Eruptivgebiets von Kristiania zu dem Resultat, „daß die eigentliche Kontaktmetamorphose, die zu den echten Hornfelsen führt, keine chemische Zufuhr, sei es aus dem Magma ins Nebengestein, sei es umgekehrt, erkennen läßt, mit wenigen Ausnahmen, wo eine Zufuhr von Natron in das Kontaktgestein sich als wahrscheinlich herausstellt."

Aber wenn wirklich einmal dabei der Übertritt von Stoffen von einem Gestein zum andern nur ein geringfügiger ist, so sind bei jedem einzelnen doch wichtige Diffusionen bei der Umgruppierung der Mineralien anzunehmen. Nur eine sei als Beispiel herausgegriffen: Das kohlenstoffreiche dunkle Pigment, welches vor der Kontaktmetamorphose in einem Schiefer ziemlich gleichmäßig verteilt war, hat sich im Fruchtschiefer an einigen Punkten angesammelt. Das Material ist intermediär diffusibel geworden und aus den Höfen, welche jetzt jedes Teilchen umgeben, nach einigen bevorzugten Keimen gewandert. Wie B. Baumgärtel gezeigt hat, kann eine abermalige lokale Erhitzung das Korn noch ganz erheblich vergröbern.[2]) Zunächst mag es etwas auffallend erscheinen, daß etwas, was die Löslichkeit erhöht,

[1]) V. M. Goldschmidt, Die Kontaktmetamorphose im Kristianiagebiet, Vidensk. Selsk. Skrifter, Math.-nat. Kl., **1911** Nr. 1.

[2]) B. Baumgärtel, Eruptive Quarzgänge in der Umgebung der Voigtländisch-westergebirgischen Granitmassive, Zeitschr. d. Dtsch. geol. Ges. **63**, 175 (1911).

Digitized by Google

nicht eine feinere, sondern viel gröbere Verteilung des betreffenden Stoffes herbeiführt. Tatsächlich ist aber eine intermediäre Lösung sehr häufig die Ursache für eine „Reifung". Und zwar nicht nur die Hitze bei der Kontaktmetamorphose wirkt derartig, sondern auch Spuren von lösend wirkenden Chemikalien. Ein scheinbar ganz fernliegendes Experiment veranschaulicht diese Tatsache, welche für die dynamische Geologie überhaupt von großer Bedeutung ist, sehr gut:

Versuch XXXIII geht aus von einer feinkörnigen Chlorsilberemulsion in Gelatine, wie sie für photographische Zwecke geeignet ist. Man erhält sie durch Zusatz von 1 ccm einer 10 prozentigen Silbernitratlösung zu 18 ccm einer (nicht mehr als 35° warmen) 10 prozentigen Gelatinelösung, welche vorher mit 1 ccm einer 5 prozentigen Chlorcalciumlösung ($CaCl_2 + 2\,H_2O$) versetzt worden war. Es bleibt dadurch ein geringer Überschuß an Chlorcalcium übrig, so daß ein weiterer Zusatz von letzterem unmöglich mehr Chlorsilber erzeugen könnte. Diese Emulsion wird auf einer 13 × 18 cm großen Glasplatte ausgebreitet und erstarren gelassen. Setzt man auf diese, nur sehr schwach getrübte Schicht eine kleine Menge einer 10 prozentigen Chlorcalciumlösung als Tropfen auf, so diffundiert dieser, wie bei den früheren Versuchen, langsam nach allen Seiten gleichmäßig ein. So weit der Diffusionskreis reicht, wird die Schicht ganz undurchsichtig trübe. Da eine Neubildung von Chlorsilber ausgeschlossen ist, kann nur eine Formänderung des Chlorsilbers den Effekt bedingen. Tatsächlich ist dies auch der Fall: Die vorher äußerst feinkörnige Silberverbindung ist grobkörnig geworden. — Würde man Emulsion im Reagenzglas stark erwärmen, so würde ebenfalls eine Reifung eintreten. Dabei könnte man aber nicht angeben, in welcher Weise die Vergröberung erfolgt. Man hat sich früher wohl vorgestellt, daß die Chlorsilberteilchen, von denen jedes einzelne schon aus einer großen Anzahl von Molekülen besteht, als solche zusammentreten. Wenn man eine kolloide Goldlösung oder eine Tonsuspension ausflockt, kann man derartige Agglutinationen ja auch tatsächlich mit dem Ultramikroskop beobachten. Aber bei der oben beschriebenen Versuchsanordnung ist dies ganz ausgeschlossen. Denn Teilchen von dieser Größe besitzen in einer Gallerte keine Bewegungsfähigkeit. Hier kann vielmehr die Reifung nur über eine intermediäre Lösung und eine intermediäre Diffusion hinübergehen.[1]) Das geringe Lösevermögen des Chlorcalciums oder

[1]) R. E. Liesegang, Über die Reifung von Chlorsilberemulsionen, Zeitschr. f. physik. Chem. **75**, 374 (1910).

Digitized by Google

auch anderer Chloride der Erdalkalien und Alkalien für Chlorsilber vermittelt dies.

Auch bei der Fruchtschieferbildung ist nur diese Art der Reifung möglich, da die Hitze ja nicht zur Schmelzung des Gesteins ausreicht. Zahlreiche andere Phänomene könnten hier noch angeführt werden: Das Wachsen mancher konkretionärer Abscheidungen auf Kosten kleinerer, wenn nur eine spurenweise Auflösung möglich ist, die von O. Bütschli beobachtete Umwandlung des amorphen kohlensauren Kalkes in Calcit bei Krebspanzern, welche ein Jahrzehnt in Kanadabalsam aufbewahrt worden waren, die Sammelkristallisation, bei welcher F. Rinne[1]) neben der Reifung das bisher noch unerklärte Kleinerwerden von größeren Partikeln beobachtete, usw. Spurenweise, intermediäre Auflösung genügt für all dieses. Denn, wie schon M. Grubenmann[2]) sagte, „geschieht die Metamorphose in festen Gesteinen so, daß nur minimale Partien desselben gleichzeitig in Lösungsumsatz begriffen sind". — Derartige intermediäre Lösungen und Diffusionen werden ja jetzt auch vielfach dort angenommen, wo früher eine Plastizität des betreffenden Gesteins vermutet wurde. So ist die von F. E. Suess beobachtete Umhüllung von Amphibolitbruchstücken durch den nicht kataklastischen Marmor von Ungarschitz für F. Becke[3]) „der deutlichste Beweis von Umkristallisierung im festen Zustand, von chemischen Neubildungen, die im Gestein unter gegenseitiger Anpassung entstehen, von weitgehenden mechanischen Umgestaltungen, die sich vollziehen, ohne im Gestein die Spuren ersichtlicher Kataklase zu hinterlassen. Die Erscheinungen sind hier so auffallend, weil der Marmor (dasselbe gilt von dem calcitreichen Augitgneis) sich unter Lösung und Wiederkristallisieren besonders leicht umformt."

Als Ganzes betrachtet, erscheint der Kontakthof den Diffusionskreisen nicht unähnlich. Nur hat man es hier in der Hauptsache mit der Ausbreitung eines Immateriellen: der Wärme zu tun. Beiden ist die Regelmäßigkeit des Fortschreitens, im Gegensatz zum Fließen, gemeinsam. W. Nernst stellte in einer nicht veröffentlichten Arbeit fest, daß bei der gleichzeitigen Wirkung zweier benachbarter Wärmezentren ähnliche Deformationen der Ausbreitungskreise vorkommen,

---

[1]) F. Rinne u. H. E. Boeke, Über Thermometamorphose und Sammelkristallisation, Tscherm. Mitt. **27** (1908).

[2]) M. Grubenmann, Struktur und Textur der metamorphen Gesteine, Fortschr. Min. usw. **2**, 208 (1912).

[3]) F. Becke, Fortschritte auf dem Gebiete der Metamorphose, Fortschr. Min. usw. **1**, 221 (1911).

Digitized by Google

wie im Versuch XXXII mit der scheinbar chemischen Fernwirkung geschildert wurden. Unmöglich ist es deshalb nicht, daß sich auch zwei benachbarte Kontakthöfe beeinflussen. Notwendig ist allerdings dafür, daß sie ungefähr gleichzeitig entstanden. Vielleicht kann das einmal ein Kriterium in der Chronologie werden.

Die Zonen des Fruchtschiefers und der anderen Strukturänderungen der beeinflußten Gesteine sind dabei eben solche Indikatoren für den Wärmegrad, wie der Farbenumschlag der erhitzten Jodstärkelösung in einem Versuch von W. Ostwald. Unabhängig von diesen Änderungen, für welche es charakteristisch ist, daß die betreffenden Stoffe nur kurze Strecken diffundieren und sich dann bald in veränderter Form wieder sammeln, wandern zuweilen andere Stoffe in dem Temperaturgefälle des Kontakthofs auf weite Strecken, und markieren mit ihren Absatzgegenden dauernd die einstige thermische Stufe. A. Bergeat, der im Kontakthof die dem Magma zunächst liegende als perimagmatische Zone von der entfernteren apomagmatischen unterscheidet, hat darauf aufmerksam gemacht, daß in Kontaktlagerstätten für erstere der Magnetit charakteristisch sei. Dann folgt vorzugsweise Kupferkies. Bleiglanz und Zinkblende wandern dagegen aus der perimagmatischen Zone ganz heraus, und schlagen sich erst in der kälteren, apomagmatischen nieder. Jedenfalls geht diese Wanderung in der Hauptsache auf dem Diffusionswege vor sich, ob nun der Stoff als Lösung oder als Gas vorhanden war. Deshalb „umschwärmen der Bleiglanz und mit ihm die Zinkblende nicht selten die Intrusionen in Gängen oder metasomatischen Lagerstätten". „Bei fortschreitender Abkühlung werden die magmanahen Zonen allmählich die Temperatur annehmen, welche zuvor magmaferneren zukam. Mineralansiedlungen, die zuerst nur in den letzteren möglich waren, werden später auch in den ersteren vor sich gehen können. Sie erscheinen dann als jüngere Stoffnachschübe, ohne es wirklich zu sein." Wie bei den Diffusionsversuchen kann also auf die Apposition eine Intussuszeption folgen.

Auch im Magma hat man mit Diffusionen zu rechnen, bei welchen die Temperaturunterschiede stark bestimmend wirken. C. Doelter[1]) hat besonders auf die Abkühlungsdifferentiation aufmerksam gemacht. „Hierbei wandern die zuerst gebildeten Teile zu den Abkühlungsflächen." Für F. Rinne[2]) ist es „nicht ausgeschlossen, daß eine Kristal-

[1]) C. Doelter, Handbuch der Mineralchemie 1 (Dresden 1912) 801.

[2]) F. Rinne, Salzpetrographie und Metallographie im Dienste der Eruptivgesteinskunde, Fortschr. Min. usw. 1, 181 (1911).

Digitized by Google

lisationsentmischung zur Differenzierung eines Vorkommens, z. B. in eine basische Randzone und ein saures Innere führt, wenn die Diffusionsstoffwanderung zu der sich ausscheidenden Substanz, also die Sammelkristallisation, in geologische Größen übergeht." Auch er rechnet dabei mit der randlichen Abkühlung als Ursache, und vergleicht den Vorgang mit der „Kristallisation in den Kokillen für Flußeisen, wobei denn auch eine chemische Differenzierung insofern statt hat, als sich randlich die Erstkristallisationen bilden und sich durch Diffusion und Absatz der entsprechenden Schmelzteile vergrößern, während im Innern ein mehr und mehr eutektischer Schmelzrest später erstarrt." Außerdem erinnert Rinne an das Gefrieren von Meerwasser, also einen geologischen Vorgang im größten Ausmaß als Pendant zur Faciesbildung der Eruptivgesteine. „An den kühlsten Stellen, am oberflächlichen Rande der kalten Wasserschmelze, findet die erste Kristallisation statt, und zwar der im großen Überschuß befindlichen Komponente H_2O als Eis. Durch Diffusion gelangen immer neue H_2O-Teile der H_2O, NaCl- usw. Lösung zum Absatz, so daß sich eine gelegentlich wohl mehrere Meter dicke randliche Kruste entwickelt. Würde ein Salzwasserbecken durch fortgesetzte Wärmeentziehung bis zum Grunde gefrieren, so würde ein Vorkommen vorliegen, das in den oberen Teilen eine Facies aus ziemlich reinem Eis, in den tieferen hingegen mit allmählichem Übergange von oben nach unten aus einem verwickelt zusammengesetzten Gestein von Eis, Steinsalz und anderen Salzen bestände." — Zwei entgegengesetzt gerichtete Diffusionen gehen hier also zugleich vor sich: Das Wasser diffundiert nach oben, das Salz nach unten, wo die Masse am längsten im flüssigen Zustande bleibt. Auf ein Pendant zu letzterem hat J. H. L. Vogt aufmerksam gemacht, als er die Herkunft der später pneumatolytisch wirksam werdenden Stoffe erklären wollte.[1]) Er nimmt an, „daß die in dem Magma aufgelösten Mengen von H_2O, CO_2, HCl, HF, H_2S usw. bei der vorwärtsschreitenden Kristallisation immer mehr in der Restflüssigkeit angereichert wurde". Diese Abkühlungsdiffusion ist derjenigen nicht unähnlich, welche im Versuch XXVII durch Austrocknung herbeigeführt wurde. — Um Abkühlungsdiffusionen handelte es sich auch bei den Versuchen von H. N. Stokes,[2]) welcher verschiedene Gemische unten erwärmte, während ihr oberer Teil kühl blieb. Aus

[1]) J. H. L. Vogt, Die Bildung von Erzlagerstätten durch magmatische Differentiation, Fortschr. Min. usw. **2**, 24 (1912).

[2]) H. N. Stokes, Econ. Geol. **1**, 644 (1906).

Digitized by Google

einem Gemisch von Cuprisulfat und metallischem Kupfer oder aus Cuprisulfat und Pyrit schied sich im kühleren Teil gediegenes Kupfer ab. Ebenso zog das metallische Silber aus seiner Mischung mit Cuprisulfat nach oben. Beim Erhitzen von Gold und Ferrichlorid war nach 27 Stunden alles Gold oben angesammelt.

Bei der Entstehung von sphärisch gebauten Gebilden in Magmen, wie sie z. B. in den Kugeldioriten vorhanden sind, treten Analogien zu jenen rhythmischen Fällungen auf, welche bei der Entstehungstheorie einiger Konkretionen in Sedimentgesteinen erwähnt wurden.

Zahlreiche wertvolle Aufschlüsse über die Möglichkeiten aller dieser Diffusionen im feuerflüssigen oder stark erhitzten Material geben die Erfahrungen der Keramiker[1]) und Metallurgen. F. Rinne konnte nachweisen, „daß beim Erhitzen von Metallen, ohne daß ein Schmelzen statt hat, chemische Ungleichheiten in den Kristallkörnern verschwinden können. In der Hinsicht sind Versuche, z. B. an Kupfer-Nickel- und Kupfer-Eisenlegierungen recht lehrreich. Wie viele Plagioklase und andere Minerialien besitzen die betreffenden Metallkörner eine chemische Zonenstruktur. Die Legierung ist im Kern reicher an dem höher schmelzenden der beiden Bestandteile als am Rande, ähnlich wie Eruptivgesteinsplagioklase im Innern calciumreicher als außen sind. Durch Glühen gleicht sich bei den erwähnten Metallen die Zonenstruktur aus; die Körner erweisen sich nun gleichmäßig zusammengesetzt, zum Zeichen, daß bei ihnen trotz des festen Aggregatzustands das Diffusionsvermögen ein sehr beträchtliches ist. Ein ähnliches Ineinanderdiffundieren ist durch berühmt gewordene Versuche von Roberts Austen an Blei und Gold erwiesen. Beim Eisen beruht ein Zweig der Hüttentechnik, das Zementieren, auf der Diffusion von Kohlenstoff in kohlenstoffarmes Eisen, und auch das Schweißen der Metalle wird wohl durch ein solches molekulares Wandern der Komponenten unterstützt.“ — G. Bruni und D. Meneghini ist der Nachweis gelungen, daß schon bei 500° metallisches Nickel und Kupfer deutlich ineinander diffundieren, so daß dadurch feste metallische Lösungen entstehen.[2])

---

[1]) Konzentrische Bänderungen, welche Marquardt in der Berliner Kgl. Porzellanmanufaktur durch Diffusion in erhitztem Porzellan erhalten hatte, werden gegenwärtig von K. Endell studiert. — E. Berdel (Sprechsaal 45, 255 [1912]) wies auf die Diffusion organischer Substanzen hin, welche bei der Verwendung gewisser Scharffeuerfarben schon bei dunkler Rotglut in Porzellan eintreten.

[2]) G. Bruni u. D. Meneghini, Bildung metallischer fester Lösungen durch Diffusion im festen Zustande, Int. Zeitschr. f. Metallographie 2, 26 (1911).

Digitized by Google

Zur Herbeiführung anderer, mit Diffusionen verknüpfter Umwandlungen von Metallen ist nicht einmal eine höhere Temperatur notwendig. Daß die altrömischen Silbergefäße des Hildesheimer Fundes vom Jahre 1868 außen eine Kruste von Chlorsilber enthielten, ist nach dem früher Gesagten nicht mehr bemerkenswert. Und bei Zitierung der Angabe von A. Schertel;[1]) daß zwischen diesem und dem scheinbar unveränderten Metall eine Lage von Silberchlorür gesessen habe, soll nicht über den bekannten Streit von Lüppo-Cramer und anderen Photochemikern über die Existenz einer solchen Verbindung diskutiert werden. Viel wichtiger ist der Befund von Schertel, daß sich in einer dünnen Lage unterhalb der letzteren Goldpartikel konzentriert hatten. Das Silber der Gefäße hatte ursprünglich 2,7 % Gold gleichmäßig verteilt enthalten. Dieses Metall muß also intermediär in Bewegung gewesen sein. — Rhythmische Fällungen kombinieren sich mit Diffusionsvorgängen wahrscheinlich in einem Falle, den E. J. Kohlmeyer beschrieben hat.[2]) In seiner ersten Publikation darüber nahm er allerdings noch die Wirksamkeit eines äußeren Rhythmus, nämlich denjenigen der Jahreszeiten an, ein weiteres Studium machte ihm aber einen inneren Rhythmus wahrscheinlich. Es handelte sich um das Bleirohr einer Wasserleitung, welches 24 Jahre lang 1 m tief im Erdreich gelegen hatte. Während sich die Hauptmasse unverändert zeigte, war es dort, wo es in ein Cementfundament eintrat, zum größten Teil in eine kompakte, steinige, gelbrote Masse umgewandelt worden. An einer Stelle war diese Umänderung 4 mm in der 5 mm dicken Rohrwand fortgeschritten. Die nähere Prüfung ergab, „daß die gelbrote Masse aus konzentrischen gelben und roten Schichten bestand, die miteinander abwechselten. Es waren 24 rote, zwischen denen 23 gelbe lagen. Die roten waren durchgängig von gleicher Stärke und zeigten sich auf dem Schliff als feine rote Kreise. Die gelben waren meist stärker, traten aber teilweise derart zurück, daß die roten Schichten zwischen ihnen den Eindruck eines dickeren roten Kreises machten." Die gelben Schichten bestanden aus PbO, die roten aus Pb_3O_4.

Der Umstand, daß die Diffusionen sich wie hier zuweilen nur auf geringfügige Dimensionen erstrecken, so daß bei einer Extrapolierung für ein Jahrtausend nur 16 cm Reichweite herauskommen, ist kein Grund, eine Übertragbarkeit des Beobachteten auf geologische Dimen-

[1]) A. Schertel, Journ. f. prakt. Chem. **3**, 317 (1871).

[2]) E. J. Kohlmeyer, Jahresringe in einem Bleirohr, Chemiker-Ztg. **1912**, 993 und briefliche Mitteilung.

Digitized by Google

sionen zu bezweifeln. Man wird selbst vor dem Gedanken nicht zurückzuschrecken brauchen, daß jene Erzlagerstätten, welche den Eindruck einer ungeheuren Niederschlagsmembrane erwecken, teilweise in ähnlicher Weise entstanden sind, wie die Niederschlagsformen in den Versuchen IX und XIV. Was F. Rinne und andere für einzelne magmatische Ergüsse wahrscheinlich gemacht haben, das wird in jenen unermeßlichen Zeiten, die vor der Zeitrechnung der Paläontologen liegen, in der einheitlichen Magmamasse, welche ehemals die ganze Erdkugel einnahm, ebenfalls wirksam gewesen sein.

Und selbst in der Lehre von der Dynamik des Kosmos wird man einst Gelegenheit finden, Diffusionstheorien anzuwenden.

Digitized by Google

Namenverzeichnis.

Agassiz, A. 42.
Allen, E. T. 40.
Ammon, L. v. 35.
Andrée, K. 42, 76.
Antipa, G. 37.
Arrhenius, Sv. 5.
Aschan, O. 42.

Bauer, M. 151.
Baumgärtel, B. 166.
Bechhold, H. 4, 88, 89, 164.
Beck, R. 13, 50, 54, 152.
Becke, F. 168.
Beckenkamp, J. 45.
Bemmelen, J. M. van 43.
Berdel, E. 171.
Bergeat, A. 70, 78, 97, 116, 122, 165, 169.
Bischoff, G. 39, 70.
Bjerknes, V. 9.
Boeke, H. E. 168.
Bonnerot, S. 19.
Boutwell, J. M. 144.
Brauns, R. 100.
Bruni, G. 171.
Buchanan, I. Y. 37.
Bütschli, O. 168.

Chamberlain, T. C. 62.
Charpy, G. 19.
Chevalier, A. 8.
Cornu, F. 47, 107.
Cosyns, G. 44.
Czarnomsky, W. 67.

Darwin, Ch. 164.
Deecke, W. 43.
Doelter, C. 169.
Doß, B. 77.
Drevermann, F. 41.

Ekman, W. 9.
Elschner, C. 164.
Endell, K. 171.
Erdman, E. 151.
Erdmann, A. 158.
Eydmann, E. 67.

Feld, W. 40.
Forchhammer, J. G. 70.
Fernekes, G. 80.
Frenzel, A. 46.

Gardner, J. H. 162.
Gaub, F. 143, 144.
Gebhardt, F. A. M. W. 129, 131, 132.
Geinitz, E. 128, 129, 161, 162.
Goldschmidt, V. M. 166.
Goppelsroeder, Fr. 84.
Graber, H. V. 134.
Greaves-Walker, A. F. 66.
Grubenmann, M. 168.

Haidinger, W. 103.
Hatch, F. A. 139.
Hatschek, E. 69, 70, 83, 89, 109, 117, 121, 125, 126.
Hausmann, K. 83.
Hein, H. 100.
Helland-Hansen, B. 10.
Hennis, W. 105.
Hering, C. 8.
Hopkins, Th. C. 115.
Hulett 72.

Digitized by Google

Jordis, E. 105.

Kalecsinsky, A. v. 9.
Kieser, K. 123, 125.
Klemm, G. 113, 114.
Knopf, A. 152, 154.
Koenigsberger, J. 98.
Kohlmeyer, E. J. 92, 172.
Kohlschütter, V. 67.
Kosmann, B. 54.
Krümmel, O. 7.
Krusch, P. 53.
Kuntz, J. 116.
Küppers, E. 114.

Lane, A. C. 80.
Lang, R. 48, 49.
Launay, L. de 117.
Leduc, St. 83.
Lee, G. V. 42.
Leitmeier, H. 97, 107, 108, 109, 111, 112.
Lüppo-Cramer 16, 64, 172.

Mache, H. 61.
Marc, R. 22, 100.
Marquardt 171.
Meigen, W. 15.
Meneghini, D. 171.
Miethe, A. 133.
Millosevich, F. 52.
Möbius, K. 134.
Moesta, F. A. 54, 56.
Morse, H. W. 83.
Mügge, O. 110.
Murray, J. 42.

Nansen, F. 9.
Naumann, M. 111.
Nernst, W. 168.
Noeggerath, J. 102.

Ostwald, Wilh. 23, 42, 64, 72, 86, 87, 89, 169.
Ostwald, Wo. 3.

Partz, A. 133.
Pfaff, A. 15.
Philippi, E. 41.
Pierce, G. W. 83.
Pošepny, F. 80.
Potonié, H. 11, 41.
Pringsheim, N. 31, 58.
Pusireffski, P. 134.
Pütter, A. 42.

Rastall, R. H. 139.
Reck, H. 12.
Redlich, K. 78.
Rhumbler, L. 43.
Richters, F. 158, 159.
Rinne, F. 14, 168, 169, 170, 171, 173.
Austen, Roberts 171.
Rohland, P. 66.
Rósza, M. 9.
Roth, J. 35, 39, 114, 126, 132.
Runge, F. R. 84.

Schertel, A. 172.
Schloesing, S. 62.
Schneider, C. 68.
Schubel, W. 123.
Schulz, E. 73.
Simon, A. L. 109, 118, 121.
Sjögren, Hj. 150.
Sorby, H. C. 162.
Spezia, G. 92, 100.
Steinmann, G. 159.
Stelzner, A. W. 70, 97, 117.
Stokes, H. N. 170.
Stoffel, F. 83.
Stremme, H. 47.
Süß, F. E. 168.

Tegetmeyer, E. 14.
Tiberg, H. V. 144, 145, 150.
Traube, M. 30, 134.
Trener, G. B. 19.
Trüstedt, O. 79, 80, 102, 135, 139, 144, 149, 153, 154.
Tschermak, G. 101.

Vogt, J. H. L. 170.
Voit, F. W. 118, 121.

Walcott, Ch. 134.
Wallen, P. van der 66.

Digitized by Google

Walther, J. 112.
Warburg, E. 14.
Wegner, Th. 110.
Wegscheider, R. 40.
Weigel, O. 77.
Wendel, O. 13.
Wentzki, O. 12.
Wetzel, W. 16.
Wiik, J. F. 134.
Wislicenus, H. 67.
Wöhler, L. 63.

Digitized by Google

Sachregister.

Abbau des Calciumcarbonats 39, 148.
Abkühlungsdiffusionen 22, 168, 169, 170.
Achate 14, 79, 92, 128, 131, 151.
Aderkalk 148.
Ammoniten 79.
Anreicherungszone 53, 56, 121.
Ansammlungen durch Diffusionen 20, 155.
Apomagmatische Zone 169.
Apposition 47, 56, 169.
Assimilation 23, 38.
Aszensionstheorie 74, 77, 150.
Atmosphäre 7, 10, 61.
Atmosphärilien 52.
Ausblühen 66.
Ausfüllung von Hohlräumen 71, 77, 97, 103, 127, 143, 151.
Ausgehendes 46, 51.
Auslaugung 61, 71, 76, 109, 133.
Äußere Rhythmen 84, 93, 128, 150, 172.

Bänderung 85, 96, 107, 112, 116, 128.
Bariumcarbonat 125.
Basalt 78, 97, 114.
Beuthen 51.
Biologische Reduktionen 37, 40.
Blasenzüge 113.
Blei 172.
Bleichung der Schiefer 44, 111, 131.
Bleierzlagerstätten 51, 73, 169.
Bleiglanz 51, 169.
Blendelager 50, 51.
Brauneisen 50, 108, 112, 115, 133, 143.
Brokenhill 52.
Brownsche Bewegung 4.
Buntsandstein 112.

Calciumcarbonat 66, 72, 83, 96, 129, 133, 139, 148, 159.
Calciumcarbonatmembrane 30, 67, 163.
Calciumphosphat 17, 60, 62, 83, 164.
Cerussit 51.
Chalcedon 79, 97, 100, 101.
Chlorsilber 16, 31, 54, 56, 172.

Diabase 110.
Diagenese 76.
Diffusion im Feuerflüssigen 171.
— in Metallen 19, 171.
— in nicht homogenen Medien 28, 50, 75, 131, 148, 159.
— in verkitteten Zwischenräumen 20, 119.
— Wesen derselben 1, 2, 7, 155, 160, 164.
Diffusionsbahnen, feste 107, 143, 148, 155.
Diffusionsbehinderung 13, 17, 20, 66, 104, 147.
Diffusionsgeschwindigkeiten 1, 28, 33, 74, 97, 121, 147, 156.
Diffusionsgrenzen, scharfe 25, 45.
Diffusionsrichtung, Abhängigkeit von den Konzentrationen 26, 30, 57, 121.
Diffusionszentrenbildung 23, 43.
Diorit 165.
Dissimilation 23, 43.
Dolomitisierung 67, 139, 164.

Effloreszenzen 67.
Ecken, Verhalten bei Diffusionen 34, 115.
Einflußkanäle 94, 102, 117, 132, 142.

Digitized by Google

Eintrocknungsdiffusionen 22, 92, 116, 126, 132, 170.
Eisbedeckung der Gewässer 13.
Eisbildung 68, 72, 170.
Eischalenversuche 17, 134, 143, 163.
Eisenflecken in Bausteinen 44, 49.
Eisenhydroxyd 17, 47, 63, 96, 106, 109, 147, 154, 163.
Eisencarbonat 47, 49, 50, 109, 143, 146.
Eisencarbonatknollen 35.
Eisenvitriol 48, 51, 53, 118, 146, 162.
Eisenzecherzug 50.
Eiserner Hut 47, 61.
Endogene und exogene Vorgänge 26, 56, 71, 106, 109, 121, 127, 143, 163.
Entwässerung 47, 68, 101, 132.
Eozoon 134.
Eruptivgesteine 75, 115, 165.
Erzberg 78.
Erzgänge 71, 77, 148.
Erzlagerstätten 45, 50, 70, 169, 173.
Erzschläuche 75, 114, 138, 145.

Färbbarkeit von Mineralien 14, 102.
Fernwirkung, scheinbar chemische 156, 168.
Feuersteine 123, 128, 137.
Filterverstopfung 11, 47.
Filtrieren 12.
Fluor 152, 170.
Fluorit 149.
Formkatalysatoren 90, 96, 100, 120.
Freiberg 46, 67, 77.
Frostbeständigkeit der Gesteine 68.
Fruchtschiefer 166, 168.

Gallerten 7, 17, 18, 23, 31, 47, 81.
Galmeihut 50.
Gasdiffusionen 7, 10, 19, 29, 62, 66, 118, 165.
Gas im Magma 29, 170.
Gefrieren 170.
Gletscherton 12.
Gold 109, 116, 172.
Goldlagerstätten 116.
Graphit 19, 120.
Grauwacke 75, 112.
Grubenwässer 46.
Grundwasserspiegel 52, 80.
Guano 17, 164.

Haarsilber 67.
Höfe 22, 88, 99, 112, 124, 156, 166.
Hopunwaara 134, 139, 146.
Hornerzbildung 16, 54, 61, 172.
Humussubstanzen 12, 49.
Hydrolyse 17, 63, 96, 134, 147, 163.

Imatrasteine 157.
Imprägnation, sekundäre 73, 102, 108, 109, 117, 122, 127, 164.
Inkrustationen 150.
Innenschrumpfung 101, 132.
Intermediäre Diffusion 6, 19, 23, 64, 72, 79, 109, 121, 168.
— Lösung 6, 63, 77, 100, 139, 166.
Intussuszeption 47, 56, 74, 169.

Jadeit 110.
Jahresringe 84, 93, 149, 172.
Jodsilber 38, 54, 56.

Kalkbänke in Meeressanden 127.
Kalkhydrat 66.
Kalkspat von Fontainebleau 20, 22, 132.
Kalkstein 17, 63, 75, 110, 116, 147, 165.
Kapillarwirkungen 84.
Katalyse 44, 111.
Keimwirkungen 21, 42, 65, 86, 88, 89, 91, 124, 127, 159, 160.
Keramik 219.
Keweenaw 80.
Kieselsäure 72, 79, 126, 137, 160, 165.
Kieselsäuregallerten 18, 31, 92, 96, 97, 100, 105, 109, 118, 129, 161.
Kieselsäuremembrane 30.
Klappersteine 133.
Kohlensäure 13, 28, 48, 49, 62, 66, 74, 108, 139.
Kohlenstoff im Eisen 19, 27, 171.
Kolloide 2, 63, 164.
Kongsberg 67.
Konkretionen 22, 35, 122, 134, 139, 159, 161, 171.
Kontakthof 169.
Kontaktwirkungen 137, 165, 167.

Digitized by Google

Korngröße der Niederschläge 123, 125.
Kristallaggregate 14, 20.
Kristallisation 21, 68, 71, 77, 92, 100, 116, 119, 170.
Kugelbildung 35, 114, 126.
Kugeldiorit 171.
Kupfer 16, 52, 79.
Kupfererzlagerstätten 52, 169.
Kupfervitriol 52, 171.

Lateralsekretion 70, 97, 109, 121, 147, 154.
Lebacher Knollen 35, 74, 120, 159.
Legierungen 19, 171.
Lemniskatenformen 157.
Lokalisation der Niederschläge 33, 57, 62.
Löslichkeit und Korngröße 72.

Magma 19, 165, 173.
Magnesiumcarbonat 139.
Magnetit 15, 50, 102, 141, 149, 169.
Malachit 52.
Mandelräume 78, 79, 97, 151.
Manganhydroxyd 100, 107, 163.
Mansfelder Kupferschiefer 53.
Markasit 48.
Marlekor 155.
Marmorimprägnation 15.
Meeresströmungen 8, 10.
Meigensche Reaktion 15.
Melaphyr 78, 80, 97, 98, 112, 114, 151.
Melnikowit 77.
Membrane 48, 58, 66, 173.
Membraneffekte ohne Membrane 26, 41, 60.
Membranzerfall, körniger 16.
Metallurgie 19, 27, 169, 171.
Metasomatische Vorgänge 20, 63, 75, 78, 110, 134, 141, 145, 148, 152, 169.
Metastabile Grenze 87, 124.
Molybdänreagens 62.
Mörtel 13, 20, 67.

Nebengestein der Erzgänge 71, 75, 121.
Nickelerzgänge 70.
Niederschlagsbildung 81, 122.

Oberflächenspannungen 35.
Ögelinsel 11.
Olivin 18, 98, 109.
Oolithe 143.
Opal 160.
Organische Materie 17, 38, 159, 166.
Ortsteine 48.
Ostwaldsches Wachstumsgesetz 64, 71.
Oxydation der Organismenreste 38, 111, 127.
— sulfidischer Erze 47, 51, 61.
Oxydationszone 43, 47, 50, 73, 108, 112, 149.

Parallelstruktur 83.
Perigene Vorgänge 58, 108, 121, 169.
Phosphate 17, 164.
Pitkäranta 79, 145, 149.
Plastizität 168.
Pneumatolyse 170.
Pollen 41.
Poren 18, 102, 130, 164.
Pseudofossilien 129, 134.
Pseudogas-Zustand 67.
Pseudomorphosen 15, 16, 45, 63, 91, 96, 163.
Pseudoschichtung 90, 144.
Pyrit 48, 53, 77, 117, 162.
Pyritentstehung 23, 38, 40, 43, 120.
Pyritknollen 45.

Quarz 97, 104, 117, 166.
Quarzit 112, 123.
Quarzkeratophyr 111, 131.

Rapakiwigranit 136, 155.
Reduzierende Wirkung organischer Materie 38, 49, 52, 118.
Reifung 23, 42, 65, 99, 167.
Rhythmen, äußere 84, 93, 128, 150, 172.
Rhythmische Fällungen 81, 94, 106, 111, 115, 117, 122, 128, 130, 154, 161, 171.
Röhrengänge 150.
Roteisen 15.
Rotkupfererz 52.
Rundungsbestreben 34, 110, 115, 138, 141, 164.

Digitized by Google

Salit 135.
Salpeter 66.
Sammelkristallisation 19, 168, 170.
Sandstein 49, 68, 75, 107, 112.
Sandsteinfilter 12.
Sapropel 41.
Sauerstoff der Gewässer 8, 10, 13, 41.
— im Boden 11, 19, 52.
Sauerstoffüberträger 44, 51, 53, 111.
Schaumspat 16.
Schichtungspseudomorphose 144.
Schieferung 37, 85.
Schutzkolloide 100.
Schwefelsaures Eisenoxyd 53, 120.
Schwefelwasserstoff 8, 16, 41, 73.
Semipermeabilität 32, 57.
Serpentin 18, 70, 80, 135, 141.
Seward-Halbinsel 152.
Sickern des Wassers 10, 80.
Sideritlagerstätten 48, 50, 78.
Silberchromatlinien 81, 96, 120, 123, 153.
Silbererzgänge 54, 73, 150.
Silbersulfat 54.
Silicatbildung 137, 139, 166.
Silicatschmelzen 19.
Skarn 79, 135, 150.
Skarnaugen 137, 152.
Sodabildung 40.
Spalte 71, 80, 109, 142, 144, 148, 164.
Spaltbänderungen 116.
Sphärosiderite 43.
Status nascendi 42, 77, 80.
Strömungen im Ocean 7, 61.
Sulfidbildung, 8, 17, 38.
Temperaturänderungen 73, 94, 99, 105, 171.
Teufenunterschiede 45, 109, 121, 149.
Thermaltheorie 73, 152.
Thermen 74, 97, 164.
Ton 66, 75, 161.
Toneisenstein 43.
Tonerde, gewachsene 67.
Tongallen 134, 162.
Totwasser 9.

Übersättigte Lösungen 77, 86, 89, 125, 159.
Ultrafiltration 4, 164.
Umkristallisieren 168.

Verdrängungsschalen 152.
Verdunstung 61.
Vererzung des Eozoon 141.
Verkittung 20, 43, 49, 80, 127, 163.
Verwitterung 19, 35, 48, 74, 108, 164.
Verwitterungsringe 106, 114, 127.

Wärme, Ausbreitung ders. 168.
Wasserreinigung 12.
Witwaterrand 116, 119.

Zebraitstruktur 144, 145.
Zementationszone 49, 52, 109, 112.
Zementierung des Eisens 19, 27, 171.
Zeolithe 14.
Zerstäuben 16.
Ziegel 66, 68.
Zinkerzlagerstätten 51, 169.
Zinksulfid 51, 79, 169.
Zinnerzlagerstätten 152.

UNIV. OF
JAN 1519
Digitized by Google

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Das Radium und die Farben

Einwirkung des Radiums und ultravioletter Strahlen auf organische und anorganische Stoffe sowie auf Mineralien

von **Prof. Dr. C. Doelter**
Vorstand des Mineralogischen Instituts der Universität Wien

Preis M. 4.—, gut gebunden M. 5.—

Fortschritte der Chemie, Physik und physikal. Chemie 1910, Nr. 2: Das vorliegende kleine Werk von Doelter besitzt sowohl hohes theoretisches wie auch praktisches Interesse. Als wertvolle Materialsammlung hat die interessante zusammenfassende Schrift Doelters, die zum Teil noch in vollster Entwicklung befindliche Gebiete behandelt, jedenfalls einen ganz besonderen Wert, der durch zahlreiche Literaturnachweise und ein vorzügliches Sach- und Autorenregister noch wesentlich erhöht wird.

Chemiker-Zeitung 1910, Nr. 27: Der Verfasser hat an den genannten Problemen und Resultaten ja selbst einen sehr großen Anteil und das Buch ist daher mit gründlicher Sachkenntnis zusammengestellt. Otto Hahn.

Die Kristallgruppen

nebst ihren Beziehungen zu den Raumgittern

von **Dr. E. Sommerfeldt**
Professor der Mineralogie der Universität Tübingen

Mit 14 Stereoskopbildern und 50 Figuren. Preis M. 3.—

Zeitschrift für physikalische Chemie, Band 76, Heft 6: So darf dies Schriftchen allen Naturforschern empfohlen werden, da es über gewisse, sehr allgemeine Eigenschaften des Raumes eine Auskunft gibt, die keineswegs geläufig und verbreitet ist, während jene doch von großer Bedeutung für unser Zuhausesein in unserem Raume sind. Wilh. Ostwald.

Chemiker-Zeitung 1911, Nr. 29: Das Buch soll nicht nur dem Mineralogen, sondern auch dem Chemiker, Botaniker und Geologen dienen. Es ist klar und übersichtlich geschrieben. A. Sachs.

Die Härte der festen Körper

und ihre physikalisch-chemische Bedeutung

von **Prof. Dr. Viktor Pöschl**

Oktavformat, mit 4 Figuren im Text und 1 Tafel. Preis M. 2.50

Sprechsaal (Coburg), **1909, Nr. 36:** Jedenfalls eröffnet die neue Betrachtungsweise der „Härte", wie sie Pöschl anwendet, lohnende Perspektiven für die Mineralogie und physikalische Chemie, und daher wird das Werkchen für die Mineralogen und Physikochemiker ein anregendes Studium bilden.

Digitized by Google

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

In meinem Verlage erscheint:

HANDBUCH
DER
MINERALCHEMIE

bearbeitet von

Prof. Dr. *G. d'Achiardi*-Pisa, Dr.-Ing. *R. Amberg*-Pittsburgh, Dr. *F. R. von Arlt*-Wien, Geh.-Rat Prof. Dr. *M. Bauer*-Marburg, Prof. Dr. *E. Baur*-Zürich, Prof. Dr. *F. Becke*-Wien, Dr. *E. Berdel*-Grenzhausen, Prof. Dr. *F. Berwerth*-Wien, Prof. Dr. *G. Bruni*-Padua, Priv.-Doz. Dr. *E. Dittler*-Wien, Prof. Dr. *M. Dittrich*-Heidelberg, Hofrat Prof. Dr. *E. Donath*-Brünn, Hofrat Prof. Dr. *C. Doelter*-Wien, Prof. Dr. *L. Duparc*-Genf, Prof. Dr. *A. von Fersmann*-Moskau, Prof. Dr. *G. Flink*-Stockholm, Dr. *R. von Görgey*-Wien, Priv.-Doz. Dr *B. Gossner*-München, Prof. Dr. *W. Heinisch*-Brünn, Priv.-Doz. Dr. *M. Henglein*-Karlsruhe, Dr. *K. Herold*-Wien, Dr. *M. Herschkowitsch*-Jena, Priv.-Doz. Dr. *A. Himmelbauer*-Wien, Dr. *H. C. Holtz*-Genf, Prof. Dr. *O. Hönigschmid*-Prag, Prof. Dr. *P. Jannasch*-Heidelberg, Prof. Dr. *E. Kaiser*-Gießen, Prof. Dr. *J. Koenigsberger*-Freiburg i. Br., Priv.-Doz. Dr. *St. Kreutz*-Krakau, Prof. Dr. *A. Lacroix*-Paris, Dr. *H. Leitmeier*-Wien, *R. E. Liesegang*-Frankfurt a. M., Geh.-Rat Prof. Dr. *G. Linck*-Jena, Obercustos Dr. *J. Loczka*-Budapest †, Dr. *R. Mauzelius*-Stockholm, Prof. Dr. *W. Meigen*-Freiburg i. Br., Prof. Dr. *St. Meyer*-Wien, Priv.-Doz. Dr. *L. Moser*-Wien, Prof. Dr. *R. Nacken*-Leipzig, Prof. Dr. *R. Nasini*-Pisa, Dir. Dr. *K. Peters*-Oranienburg-Berlin, Hofrat Prof. Dr. *R. Pribram*-Wien, Prof. Dr. *G. T. Prior*-London, Prof. Dr. *K. Redlich*-Leoben, Dr. *R. Rieke*-Charlottenburg, Priv.-Doz. Dr. *A. Ritzel*-Jena, Prof. Dr. *J. Samojloff*-Moskau, Prof. Dr. *R. Scharizer*-Graz, Prof. Dr. *Hj. Sjögren*-Stockholm, Prof. Dr. *F. Slavík*-Prag, Prof. Dr. *E. Sommerfeldt*-Aachen, Prof. Dr. *H. Stremme*-Berlin, Dr. *St. J. Thugutt*-Warschau, Prof. Dr. *St. Tolloczko*-Lemberg, Hofrat Prof. Dr. *G. v. Tschermak*-Wien, Prof. Dr. *P. v. Tschirwinsky*-Nowo-Tscherkassk, Dr. *R. Vogel*-Göttingen, Prof. Dr. *J. H. L. Vogt*-Christiania, Prof. Dr. *R. Wegscheider*-Wien, Prof. Dr. *F. Zambonini*-Palermo, Dr. *E. Zschimmer*-Jena

herausgegeben

mit Unterstützung der K. Akademie der Wissenschaften in Wien

von

Hofrat Prof. Dr. C. Doelter

Vorstand des Mineralogischen Instituts an der Universität Wien

Vier Bände

Mit vielen Abbildungen, Tabellen, Diagrammen und Tafeln

Erscheinungsweise: Der Umfang des Werkes ist auf 200 Bogen vorgesehen. Es erscheinen 4 Bände und die Bände wieder in einzelnen Unterabteilungen verschiedenen Umfangs. **Subskriptionspreis** pro Bogen in Lexikon-Oktav **65 Pf.** Das Werk wird 1914 vollendet sein, da eine **rasche Aufeinanderfolge** der Lieferungen gewährleistet ist.

Ein ausführliches, neuzeitliches Werk über die Mineralchemie hat seit vielen Jahren gefehlt; in diesem groß angelegten, lange und sorgfältig vorbereiteten Handbuch wird nun mit möglichster Vollkommenheit das geboten werden, was allen **Mineralogen, Geologen, Metallurgen, Berg- und Hüttenleuten** zu besitzen schon lange ein Bedürfnis war, ein

zuverlässiges, kritisches, vollständiges Nachschlagebuch über alle Gebiete d. Mineralchemie.

Digitized by Google

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Der **I. Band** liegt komplett vor und enthält:

Kohlenstoff, Carbonate und Silicate I

Umfang 1006 Seiten, mit 125 Abbildungen
Preis M. **41.60**, in Halbleder gebunden M. **45.**—

Band II und III befinden sich im Erscheinen

Auszüge aus den Besprechungen über Band I

Tschermaks mineral. u. petrogr. Mitteil. Bd. XXX, 3/4: Es war ein glücklicher Gedanke des Herausgebers, gerade in dem gegenwärtigen Zeitpunkte, wo fast überall physikalisch-chemische Untersuchungen an Mineralien in Angriff genommen werden, ein groß angelegtes Handbuch herauszugeben, das über den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse auf dem Gebiete der Mineralchemie, sowohl über die Zusammensetzung der Minerale, als auch über physikalisch-chemische Untersuchungen eingehend orientieren soll. An der Hand der hier gebotenen Daten wird eine ökonomischere Weiterarbeit auf diesem Gebiete möglich sein. Die große Anzahl von Mitarbeitern ermöglicht ein rasches Erscheinen des Werkes, gewiß ein Vorteil gegenüber anderen Handbüchern, die nur auf eine Person gestellt sind.

Centralblatt für Mineralogie 1911: . . . Man sieht aus diesen Inhaltsangaben, wie ausführlich die einzelnen Materien, besonders die wichtigeren in diesem Buche behandelt werden. Max Bauer.

Zeitschrift für Elektrochemie 1912, Heft 18: . . . Es ist ein groß angelegtes Werk, das hier an die Öffentlichkeit tritt, und ein Werk, das ohne Zweifel einem tief empfundenen Bedürfnis Rechnung trägt. Dem Herausgeber ist es auch geglückt, eine bedeutende Zahl von namhaften Mitarbeitern sich zu sichern, und es dürfte danach wohl berechtigt scheinen, dem vorliegenden Handbuch eine günstige Aufnahme bei allen denen vorauszusagen, die sich mit der Mineralogie und deren Grenzgebieten befassen. . . . Zusammenfassend sei nochmals hervorgehoben, daß der bisher erschienene Band eine durchaus begrüßenswerte Erscheinung ist, und es steht zu hoffen, daß sich die noch ausstehenden Bände demselben ebenbürtig an die Seite stellen werden. R. Marc.

Keramisches Zentralblatt 1912, Nr. 2: Die vorliegende 5. Lieferung dieses einzigartigen Werkes enthält eine Fülle von Stoff, welcher für den Silikatchemiker und wissenschaftlichen Keramiker wissenswert ist. Unter weitester Berücksichtigung der umfangreichen Literatur fast C. Doelter, der auf diesem Gebiete seit langem äußerst produktive, physikalisch-chemische Mineraloge, die allgemeinen Gesichtspunkte bei dem Studium der Silikatschmelzen übersichtlich zusammen. R. Rieke.

Tonindustrie-Zeitung 1911, Nr. 106: Die sehr ausführlichen, man kann sagen, erschöpfenden Darlegungen enthalten Literaturnachweise in großer Zahl. Wir empfehlen unseren Lesern nochmals die Anschaffung dieses umfassenden Handbuches.

Zeitschrift für physikal. Chemie, Bd. 80, Heft 6: . . . Wo man das Werk auch aufschlagen mag, überall wird man sich gefesselt fühlen durch die umsichtige Zusammenfassung aller wissenschaftlichen Auskünfte, die über den behandelten Stoff zu erlangen waren, und durch die überaus moderne und dadurch besonders wirksame und folgenreiche Art, in welcher dieses reiche und mannigfaltige Material einheitlich und erschöpfend dargestellt wird. . . . W. O.

Digitized by Google

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

Der Erhärtungsprozeß der kalkhaltigen hydraulischen Bindemittel

von **Prof. Dr. Wilhelm Michaelis sen.**

Mit 4 Abbildungen. Preis M. 1.50

Rundschau für Technik und Wissenschaft, Nr. 21: . . . Der Silikatchemiker wird die Ausführungen von Michaelis mit besonderem Interesse lesen und manche Anregung durch sie erhalten; aber auch **Ingenieure, Bautechniker** usw. werden Nutzen daraus ziehen in theoretischer und praktischer Beziehung. Für **Ingenieure** dürfte die Broschüre von großem Interesse sein.

Tonindustrie-Zeitung 1909, Nr. 110: Die Frage der Konstitution des Portlandzements, die seit dem Bestehen der deutschen Portlandzement-Industrie die Gemüter der Zementtechniker so lebhaft beschäftigt, hat bekanntlich durch die Arbeiten von Michaelis eine gewaltige Förderung erfahren, und wenn auch heute die Lösung dieser brennenden Frage noch nicht vollständig erfolgt ist, so hat doch Michaelis in erster Linie dazu beigetragen, die Forschung auf diesem Gebiete anzuregen und viele hervorragende Männer haben sich mit dieser Frage eingehend beschäftigt.

Der Portlandzement

seine Hydratbildung und Konstitution

Preis M. 1.— von **Dr. S. Keisermann** Preis M. 1.—

Sprechsaal 1910, Nr. 47: . . . Die vorliegende Neuerscheinung sei allen Silikatchemikern zur Lektüre empfohlen; sie ist lehrreich und interessant zugleich.

Wiener Bauindustrie-Zeitung, 28. Jahrg., Nr. 4: Die vorliegende Broschüre behandelt die Ergebnisse der Untersuchung des Portlandzements auf seine Hydratation und Konstitution. Zweifellos wird jedes Baumaterial nur dann sachlich richtig und ökonomisch verwendet werden können, wenn sein Wesen völlig klargelegt ist. In diesem Sinne muß die vorliegende wissenschaftliche Arbeit auch für den Baufachmann von höchstem Interesse sein.

Die Anlauffarben

Eine neue Methode zur Untersuchung opaker Erze u. Erzgemenge

von **Dr. Max Leo**

Mit 1 Dreifarbendrucktafel und 1 Tabelle. Preis M. 2.—

Zeitschrift für angewandte Chemie 1911, Heft 22: Für die optische Untersuchung der opaken Mineralien bietet sich hier ein Weg, der bei weiterem Ausbau dasselbe für die opaken Medien zu leisten verspricht wie der Dünnschliff für die pelluziden . . . Das Buch verdient das vollste Interesse aller einschlägigen Kreise.

Chemiker-Zeitung 1911, Nr. 48: Das vorliegende Buch stellt einen entschiedenen Fortschritt in der ganzen vorliegenden Frage dar, es bietet nicht nur selbst reiches Beobachtungsmaterial, sondern ist auch besonders durch die zahlreichen Anregungen, die es gibt, empfehlenswert. A. Sachs.

Drei klassische Werke von Wilhelm Ostwald

Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie

Elementar dargestellt von Geh.-Rat **Prof. Dr. Wilhelm Ostwald**

Fünfte umgearbeitete Auflage 233 Seiten mit 3 Figuren im Text Preis gebunden **M. 8.—**

Grundlinien der anorganischen Chemie

Von Geh.-Rat **Prof. Dr. Wilhelm Ostwald**

Dritte umgearbeitete Auflage 860 Seiten mit 131 Figuren im Text Preis gebunden **M. 18.—**

Grundriß der allgemeinen Chemie

Von Geh.-Rat **Prof. Dr. Wilhelm Ostwald**

Vierte, völlig umgearbeitete Auflage 661 Seiten mit 67 Textfiguren

Preis **M. 20.—**, in Leinwand gebunden **M. 21.20**, in Halbfranz gebunden **M. 22.50**

Digitized by Google